

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES PROBLEMES POSES PAR L'USAGE DES FLUORURES
POUR LA PREVENTION DE LA CARIE DENTAIRE**

Méthodes de dosage du fluor

THÈSE

présentée à l'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON I

et soutenue publiquement le 14 Juin 1971

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

PAR

Roger VINCENT

Né le 14 Février 1920, à LYON (Rhône)

Président : **Professeur J.-C. MERLIN**

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552624_0012

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES PROBLEMES POSES PAR L'USAGE DES FLUORURES
POUR LA PREVENTION DE LA CARIE DENTAIRE**

Méthodes de dosage du fluor

THÈSE

présentée à l'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON I

et soutenue publiquement le 14 Juin 1971

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

PAR

Roger VINCENT

Né le 14 Février 1920, à LYON (Rhône)

Président : **Professeur J.-C. MERLIN**

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1971

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD (LYON I)
U.E.R. des SCIENCES ODONTOLOGIQUES

Année 1971 N° 11

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROBLEMES POSES PAR L'USAGE
DES FLUORURES POUR LA PREVENTION DE LA CARIE DENTAIRE
METHODES DE DOSAGE DU FLUOR

Travail réalisé en collaboration avec le service de
Chimie Analytique de l'Université Claude Bernard
(Professeur J.C. MERLIN)

T H E S E
présentée

à l'Université Claude Bernard et soutenue publiquement
le 14 JUIN 1971, pour obtenir le grade de Docteur en
Chirurgie Dentaire

par

Roger VINCENT
né le 14 Février 1920
à Lyon

Président du Jury de thèse : Professeur J.C. MERLIN

UNIVERSITEIT LEIDEN
U. S. DE WETENSCAPEN

1911

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MOUDES DE LA CHINE
DES FLUENTES POUR LA PREVENTION DE LA FIÈVRE
MÉTÉORE

Travail réalisé en collaboration avec le service de
Chimie analytique de l'Université Claude Bernard
(Lyon) (1911)



Leiden, 1911
Chimie analytique

1911

1911

JURY DE THESE

Président M. J.C. MERLIN

Assesseurs MM.Ch. FREIDEL
R. SANGIUOLO
J.E. HESKIA
J. PARRET

- UNIVERSITE CLAUDE BERNARD -

Président de l'Université : J. BOIDIN

Premier Vice-Président : R. TOURAINE

Secrétaire Général : M. IZAUTE

Unités d'Enseignement et de Recherche de l'Université

Médecine	Grange-Blanche	Directeur : Professeur GERMAIN D.
	Alexis Carrel	Directeur : Professeur GIROND C.
	Sud-Ouest	Directeur : Professeur TOLOT F.
	Lyon-Nord	Directeur : Professeur BERTOYE A.

Biologie Humaine Directeur : Docteur CZYBA R. (Maître de conférences Agrégé).

Techniques de Réadaptation Directeur : Professeur MOUNIER-KUHN P.

Sciences Pharmaceutiques Directeur : M. CARRAZ M. (Maître de conférence Agrégé).

Sciences Odontologiques Directeur : Docteur VINCENT R.

Institut Régional d'Education
Physique et Sportive Directeur : Professeur R. GUILLET

Mathématiques Directeur : Professeur BRACONNIER J.

Physique Directeur : Professeur DUFAY

Chimie et Biochimie Directeur : Professeur GAUTHERON

Sciences de la Nature Directeur : Professeur DAVID L.

Biodynamique et Psychopédagogie Directeur : Professeur CHANEL J.

Institut Universitaire de
Technologie n° 1 Directeur : Professeur FEUVRAIS L.

Institut Universitaire de
Technologie n° 2 Directeur : Professeur GALLET,
Directeur ENSAM

Observatoire Directeur : Professeur BIGAY J.H.

Physique Nucléaire Directeur : Professeur SARAZIN A.

A notre Président de Thèse

Monsieur le Professeur Jean-Claude MERLIN

Professeur de Chimie Analytique à l'Université Claude Bernard

Il est depuis longtemps notre ami et nous en sommes fier. Nous admirons l'ouverture exceptionnelle de son esprit. Nous lui sommes très reconnaissant de nous avoir aidé dans ce travail qui est le sien et d'avoir accepté de nous juger.

A nos Juges

Monsieur le Professeur Charles FREIDEL

Professeur de Clinique Stomatologique à l'Université Claude Bernard

A ce maître, fidèle à une certaine idée de la vie professionnelle et de l'enseignement, d'un attachement indéfectible à l'Ecole Dentaire, qu'il nous soit permis de dire notre admiration pour sa science et son dynamisme, et notre gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée en toutes circonstances.

Monsieur le Doyen Raymond SANGIULLO

Doyen de la Faculté de Chirurgie Dentaire de Marseille

Nous le remercions de nous juger. C'est l'occasion de lui apporter notre amical témoignage pour la compétence et le dévouement avec lesquels il travaille à la promotion de l'enseignement odontologique tant dans sa ville que dans toute la France.

Monsieur Jean E. HESKIA

Professeur à l'U.E.R. des Sciences Odontologiques de l'Université
Claude Bernard

Il a partagé avec nous le lourd fardeau de l'administration de l'Ecole
Dentaire de Lyon pendant une période difficile, sans pour cela manquer
à son devoir de chef de département et d'animateur hors pair.
Son coéquipier, son ami, le remercie d'accepter de juger sa thèse

Monsieur le Docteur Jean PARRET

Professeur à l'U.E.R. des Sciences Odontologiques de l'Université
Claude Bernard

Nous savons que notre vie parallèle, à la Faculté, aux Hospices, à
l'Ecole Dentaire, notre amitié indissoluble sont garantes de la
qualité de notre actuelle collaboration à la direction de notre Unité.
Nous sommes heureux qu'il veuille bien nous juger.

A la mémoire de Monsieur le Professeur A. PONT et de Monsieur le Professeur J. DUCLOS qui ont dirigé l'Ecole Dentaire de Lyon et qui ont été nos maîtres.

A Monsieur le Professeur M. CHASTIGNOL
Directeur Honoraire de l'Ecole Dentaire de Lyon
Il a orienté et facilité notre carrière professionnelle en ne nous ménageant ni ses conseils, ni son appui. Nous lui redisons la fidélité de nos sentiments.

A Monsieur le Professeur E. RAND
Ancien Président du Conseil d'Administration de l'Ecole Dentaire de Lyon

Neuf ans de collaboration sans nuage à la tête de notre Ecole nous ont fait estimer ses qualités humaines, sa droiture, sa sagesse. Nous souhaitons qu'il continue à nous aider.

A nos maîtres de l'Ecole Dentaire, de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie, des Hopitaux

A nos collègues qui nous ont toujours fidèlement soutenu.

Au personnel de l'Unité et en particulier à Mademoiselle BOYER.

Enfin, car c'est pour eux que nous travaillons,
Aux étudiants.

A la mémoire de mes Parents

A ma femme

A mes fils

A mes beaux-parents

A ma famille

A mes amis

I N T R O D U C T I O N

S'il est important de guérir, il est plus avisé de prévenir la maladie. Le titre même du rapport établi en prévision du VI^e plan ("les soins dentaires et leur prévention"), le rappelle opportunément. Les dangers que font courir à l'homme les caries non ou mal soignées, la douleur, le coût même des soins qui grèvent lourdement le budget "santé", sont autant de raisons de chercher à sauvegarder la denture.

Dans cette voie de l'action prophylactique en odontologie, se place le fluor.

Depuis qu'on en a découvert l'intérêt, plus de 25.000 publications, articles, livres, d'un intérêt inégal d'ailleurs, ont paru, si nombreux que la bibliographie complète est pratiquement impossible à rassembler.

Les Américains, les Scandinaves, en particulier, ont beaucoup étudié ce problème odontologique auquel des numéros entiers de revues sont souvent consacrés (Caries Research par exemple).

On n'a pas seulement écrit sur le fluor. Des enquêtes dans les régions aux eaux naturellement fluorées, on est passé à la fluoration artificielle, aux recherches de vecteurs autres que l'eau de boisson, à l'expérimentation et, en particulier, aux dosages minutieux. Tous ces travaux ont abouti à des conclusions controversées pour des raisons d'ailleurs fort différentes.

Cependant, aux Etats-Unis, actuellement, plus de 80 millions d'habitants consomment une eau naturellement ou, plus souvent, artificiellement fluorée.

La fluoration des eaux est pratiquée dans un nombre croissant de pays.

L'O.M.S. se prononce pour l'extension de cette pratique (v; annexe). La France reste, pour l'instant, dans une position réservée qu'encouragent sa législation et l'attitude plutôt défavorable de ses plus éminents toxicologues.

La lecture des expériences américaines, leur manque d'impact dans les milieux odontologiques et stomatologiques français, nous ont incité à rechercher les raisons des uns et des autres et éventuellement à les vérifier.

L'idée de constituer une équipe capable de garantir la valeur des résultats nous a amené, d'une part à engager des collaborateurs dans la voie de l'enquête statistique, avec la rigueur que préconise par exemple l'O.M.S.

D'autre part, nous avons demandé à notre ami le Professeur J.C. MERLIN, Spécialiste de Chimie Analytique, de nous conseiller pour les questions de dosage. Il nous apparaissait en effet que pour un halogène aussi délicat et difficile à doser que le fluor, élément dont on redoute à juste titre l'action toxique, et de surcroît lorsqu'il s'agit de traces, les méthodes de dosage devaient être confrontées et soigneusement choisies.

Monsieur SANDINO, élève du Professeur MERLIN a consacré beaucoup de temps à l'étude de cette approche du problème du fluor.

Enfin, Monsieur THOMAS, professeur à l'Unité des Sciences Odontologiques de Lyon, s'est chargé de l'aspect clinique des recherches en mettant au point les conditions dans lesquelles la vérification de l'action des fluorures sur les tissus dentaires se ferait avec le plus de rigueur.

Nous ne nous dissimulons pas qu'il nous faudra encore beaucoup de temps et une plus grande diversification de nos moyens pour nous faire une opinion, mais nous sommes décidé à poursuivre en équipe des travaux permettant d'apporter une réponse lyonnaise à une question d'importance capitale pour la santé dentaire des Français.

- PREMIERE PARTIE -

I - HISTORIQUE

Bien avant qu'il ait été isolé (MOISSAN 1886) le fluor était connu par ses composés. En 1803, MORICHINI avait constaté sa présence dans l'émail des dents de mammouths.

En 1874, EHRARDT conseillait l'ingestion de fluorure. "C'est le fluor qui donne sa dureté et sa résistance à l'émail des dents et ainsi les protège contre la carie".

Fluorure de calcium, fluorure de potassium étaient déjà proposés à la fin du 19° siècle pour durcir l'émail des dents.

I.1.- LE FLUOR DANS L'EAU DE BOISSON

Mais il semble bien que le fluor ait fait sa véritable entrée dans la Science Odontologique par l'étude des aspects pathologiques que provoque son excès dans l'eau de boisson. C'est ainsi que BLACK et MAC KAY ont observé chez l'homme, les "mottled teeth" décrites ensuite dans plusieurs pays et sous des noms divers : dentes veteados ou denti scritti. C'est le darmous d'Afrique du Nord. Le mérite de BLACK a été de rapporter ces manifestations anormales à un excès de fluor dans l'eau de boisson et lorsqu'après la guerre de 1914-1918, l'attention a été attirée sur la résistance de ces dents à la carie, l'idée de la recherche d'une dose optima de fluor dans l'eau de boisson, protégeant la dent en restant en-dessous du seuil pathologique venait naturellement aux spécialistes.

Quel était ce seuil, quand commence la fluorose ?

L'expérience a montré qu'entre 0,5 et 0,7 et jusqu'à 1,3 ou 1,5 p p m, c'est-à-dire une quantité de fluor légèrement supérieure à une

partie pour million, était réalisée une protection de la dent contre la carie sans manifestation de fluorose.

Cependant, le fluor n'étant pas seulement apporté par l'eau de boisson, il fallait tenir compte aussi du régime alimentaire.

La notion courante de la dose optimale de 1 p p m, facile à retenir, est moins facile à justifier sans qu'elle soit modulée en fonction de nombreux facteurs. . L'adoption de la fluoration des eaux distribuées à la population doit se faire après une série d'études reposant sur ce principe.

En 1942 DEAN, ARNOLD, ELMOVE (3) ont comparé l'état dentaire d'enfants vivant dans des localités où l'eau est ou n'est pas naturellement fluorée. Il s'agit là d'une étude qui montre les bienfaits du fluor naturel. DEAN et ses Collaborateurs étendront leur enquête à 27 villes et examineront plus de 10.000 enfants.

En 1945, les spécialistes de l'Université du Michigan réalisent la première fluoration artificielle à Grand Rapids. Cette expérience est fondamentale pour nous : Les résultats ont été en effet rapportés régulièrement avec rigueur et en particulier, l'inocuité du procédé a été mise en évidence avec un recul suffisant de 25 ans.

La fluoration des eaux s'est étendue progressivement dans de nombreux Etats et en particulier dans les grandes villes des Etats-Unis. En 1953, 850 communautés en bénéficiaient, soit 16 millions d'habitants. A la fin de 1961, 42 millions d'habitants, en 1970, plus de 70 millions.

Retenons que nous avons, sur la fluoration des eaux, des contrôles de 10 ans et plus, notamment à Grand Rapids (ARNOLD et Coll.) Brantfort (HUTTON et Coll.) Newburg (AST et Coll.) Evanston (BLAYNEY 1960, HILL et Coll. 1961).

Il y a eu cependant des Etats "récalcitrants" (Arizona, New-Mexico, Nevada, Utah, Missouri) pour des raisons diverses que nous nous efforcerons d'analyser plus loin (voir page 19).

Enfin entre 1945 et 1957, 94 communautés ont suspendu la fluoration après l'avoir adoptée et parmi elles, 13 l'ont rétablie par la suite.

En dehors des Etats-Unis, la fluoration a également été introduite au Canada, au Mexique, au Chili, en Colombie, au Panama, au Salvador, au Vénézuéla, en Malaisie, en Australie, en Nouvelle-Zélande, au Japon, à Hong-Kong, en Chine, en Grande-Bretagne, en Irlande, en Suède (mais pour une enquête limitée dans le temps (v.page 29), en Hollande, en Belgique, en Suisse, en Allemagne, en Tchécoslovaquie... et cette liste n'est pas exhaustive.

Après Bâle, Genève vient d'adopter, après de prudentes enquêtes et des années d'hésitation, la fluoration des eaux et, pour nous, cet exemple à son prix.

I.2.-

Mais on ne dispose pas que de l'eau de distribution comme vecteur. Le but de notre travail n'étant pas l'étude des moyens mais un aspect de la vérification des résultats, nous passerons rapidement sur ce sujet qui fera l'objet d'autres recherches de notre équipe.

L'avantage essentiel des vecteurs autres que l'eau est de respecter la liberté de la thérapeutique.

I.2.1.- Les applications topiques, pour cette raison sont actuellement très étudiées dans tous les pays. En France, la commission présidée par le Professeur PETIT-MAIRE les a retenues comme un moyen de choix et la sous-commission de la prévention, au sein de la commission Cernea, a obtenu qu'il en soit fait mention dans le rapport préparant le VI° plan.

Ces applications locales doivent-elles être réalisées par simple badigeonnage ou avec l'aide d'un potentiel électrolytique ? Les travaux de RAULO, JEAN, BOUCHIER à Saclay sont en faveur d'une telle méthode.

L'étude de J.A. POUZAT, réalisée à Genève dans le service du Professeur C.A. BAUD sur des dents isolées in vitro avec une technique différente et semble-t-il plus rigoureuse, infirme les résultats de RAULO

et de ses collaborateurs.

Actuellement, notre équipe a repris cette étude, mais de toutes façons l'intérêt des applications locales de fluorures sur les dents nous paraît établi par la convergence des résultats.

I.2.2.- Le lait fluoré

ZIEGLER a attaché son nom à cette campagne déclenchée à Winterthur depuis 1955. D'autres auteurs (Mc KEE, HERZ) avaient recommandé d'utiliser ce moyen.

I.2.3.- Le sel de cuisine fluoré a pour lui son bas prix, son usage quotidien ; le Suisse WESPI, le Hongrois TOTH, ont étudié cette méthode, bien accueillie en Suisse par analogie avec la campagne anti-goûtre. Les résultats seraient de 22% de diminution du nombre des caries, ce qui est intéressant mais relativement bas. ERICSSON (Stockholm) pense qu'il s'agit là d'un bon moyen de prévention avec une dose optimale de 500 mg par Kg. On se propose d'augmenter l'efficacité par élévation de la dose (2 à 3 grammes par kilogramme) et association à d'autres moyens. Le sel de cuisine fluoré peut également saler le pain dont la farine même peut être directement fluorée.

I.2.4.- Les "tablettes" (ou comprimés) de fluor, administrées du plus jeune âge à l'adolescence, et régulièrement, pourraient être le moyen "sur mesures" par le contrôle exact qui est possible (distribution à l'école).

Les résultats seraient ceux de la fluoration des eaux. Mais tous les auteurs (en particulier HELD, KUNZEL) s'accordent pour reconnaître la difficulté de la surveillance. Une expérience de quatre ans et demi en Allemagne conclut à l'inefficacité de la méthode. Que serait-ce chez les latins !

I.2.5.- Pâte à macher, sucettes, jus de fruits Ce sont des adjuvants.

I.2.6.- Bains de bouche

Ils sont déjà largement utilisés en Scandinavie où, en Suède par exemple, les enfants doivent à l'Ecole effectuer des rinçages de bouche avec une solution fluorée (0,2% de NaF). Le résultat annoncé (50% de diminution du nombre des caries) est discutable étant donné qu'il est difficile de savoir si cette amélioration résulte de tel ou tel moyen mis en oeuvre dans une active campagne de prévention.

I.2.7.- Les dentifrices fluorés

On dispose de travaux, en particulier suisses, dont les résultats ne concordent pas. HELD et SPIRGI d'une part, MARTHALER d'autre part, ont expérimenté ce moyen, mais les conditions différentes de leurs études n'autorisent pas à conclure nettement.

I.2.8.- Les amalgames et les ciments fluorés sont l'objet d'études. Notre équipe procède actuellement à une expérimentation dont il serait prématuré de tirer des conclusions.

De cette revue des moyens, de la lecture des résultats d'enquêtes nombreuses dans des pays très divers, résultats contrôlés par beaucoup de chercheurs, on admet que deux méthodes sont à retenir par priorité et qui ne s'excluent pas :

La fluoration artificielle des eaux

La législation française l'interdit ; il conviendrait de la modifier à l'exemple de ce qu'a fait le Gouvernement Suisse en 1956 ; un vœu émis par le Conseil Départemental d'Hygiène et de Santé bucco-dentaires du Rhône va dans ce sens. Il s'agit d'une méthode désormais éprouvée et peu coûteuse.

Les applications topiques, efficaces, mais beaucoup plus onéreuses en temps et en argent.

L'idée actuelle est d'associer les moyens, non seulement de la fluoration, mais tous ceux qu'ont proposé les spécialistes de la

prévention des caries dentaires. A Lyon même, faute de pouvoir faire bénéficier la population de la fluoration des eaux dans un avenir proche, on s'oriente vers une campagne par applications topiques non pour en vérifier l'efficacité qui est établie mais pour sensibiliser l'opinion et aller plus avant.

II - INCIDENCE DU FLUOR NATUREL OU DE LA FLUORATION DES EAUX SUR LA FREQUENCE DES CARIES

Nous avons dit comment, historiquement, des observations avaient amené à la notion du rôle préventif du fluor sur la carie dentaire. Nous verrons dans ce chapitre ce qui a été constaté dans le domaine du fluor naturel ou de la fluoration artificielle des eaux, nous réservant de rapporter dans le chapitre 3 ce qui revient aux applications topiques sans envisager l'étude des autres vecteurs.

II.1.- FLUOR NATUREL

Des enquêtes épidémiologiques ont été faites aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne, d'abord, dans le monde entier ensuite, qui, malgré l'absence de normalisation des méthodes et la multiplicité des expérimentateurs aboutissent à des résultats si convergents qu'elles emportent la conviction.

En 1933, AINSWORTH comparant les dents de lait des enfants de deux régions, l'une "à émail moucheté" l'autre étant témoin, constate une fréquence des caries de 43% dans la région témoin, et de 13% dans la région dont l'eau est riche en fluor (1).

MAC KAY publie, la même année, le résultat d'une enquête réalisée dans un village dont les eaux potables ont été remplacées par des eaux moins riches en fluor. Les enfants âgés de moins de cinq ans ont nettement plus de caries (2).

A partir de 1939 DEAN et ses Collaborateurs, comparent la fréquence des caries dans des collectivités consommant des eaux plus ou moins fluorées.

Pour une concentration en fluor de 0,2 p p m la fréquence est de 85,7 à 96% alors qu'elle n'est que de 65% pour une concentration de 1,8 p p m (3). Les mêmes constatations ont été faites dans de nombreuses villes et la comparaison des concentrations en fluor des eaux potables avec la fréquence des caries a permis de proposer pour une prévention des caries une dose optima de fluor voisine de 1 p p m.

Enfin, près de nous, citons les travaux de HELD (4) et de GOGUEL (5). DEMOLDE, HELD, WOGLIN, dans le Fricktal, ont fait une enquête célèbres sur la fréquence des caries chez les habitants de deux villages voisins (même mode de vie, mêmes habitudes alimentaires) un des villages bénéficiant d'une eau naturellement fluorée (Sembrancher), l'autre en étant privé (Le Châble).

GOGUEL a présenté en 1964 sous forme de tableaux détaillés les résultats des examens qu'il a faits de la denture d'enfants de 6 à 13 ans dans des communes (Calvados) dont les eaux ont naturellement une teneur différente en fluor :

- de 0,45 p p m à Troarn à 1,2 p p m à Merville-Franceville

Les voici résumés :

	Troarn	Samerville Bretteville	Ranville	Merville Franceville
Enfants indemnes par rapports enx enfants examinés	17,3%	11,3%	19%	42,3%
Enfants indemnes ou ayant moins de 4 caries par rapport aux enfants examinés	56,7%	39,3%	43%	81,1%
Dents de lait cariées par rapport au nombre total des dents de lait	29,9%	37,9%	27,1%	13,5%
Dents définitives cariées par rapport au nombre total des dents définitives	6,6%	9%	6,6%	4,43%

Ses constatations amènent l'auteur à écrire : "Le fluor exerce incontestablement à l'égard de la carie dentaire une protection qui, sans être absolue, n'est réalisable actuellement par aucun autre principe prophylactique.

II.2.- FLUORATION ARTIFICIELLE

Ainsi, il paraît souhaitable de rapprocher la teneur en fluor d'une eau de 1 ppm.

Dans un certain nombre de cas, c'est un appauvrissement en fluor qui doit être réalisé pour pallier les risques de fluorose.

Bien plus souvent il s'agira d'une addition contrôlée de composés fluorés.

II.2.1.- La défluoration est au programme de la santé en Argentine et aux Etats-Unis. Compte tenu de la marge de sécurité considérable qui existe entre les concentrations optimales et les concentrations risquant d'entraîner des effets toxiques, il ne semble pas que cette technique encore onéreuse et délicate ait des applications en France, encore que la carte du fluor n'y soit pas encore établie.

II.2.2.- La fluoration (en principe toujours artificielle) se prévaut de résultats comparables au fluor naturel.

II.2.2.1.- D'abord est-on en droit de les comparer ?

"Dans une eau renfermant de faibles quantités d'un sel fluoré soluble, ce dernier est entièrement ionisé. L'eau naturellement fluorée a acquis sa concentration en fluor en passant sur des gisements de phosphates, de spath-fluor, ou de cryolithe. Il n'y a pas lieu de croire que l'eau à laquelle on incorpore un sel fluoré soluble, ait des propriétés biologiques différentes" (HELD). TRUHAUT, après une enquête aux Etats-Unis est du même avis.

II.2.2.2.- Les résultats

Ils sont si nombreux qu'il est impossible de tous les énumérer, mais on peut citer ceux qui ont le meilleur recul et dont les conditions d'élaboration nous paraissent les moins discutables.

- Grand Rapids. ARNOLD et ses Collaborateurs ont rapporté en 1962 (6) les résultats après 15 ans de la fluoration des eaux à Grand Rapids. Rapprochés des résultats colligés à Newburgh (7) et à Evanston (8 - 9). Ils permettent de constater que la fluoration amène une réduction de 40 à 65% du nombre des caries.

- Tiel et Culemborg (Pays Bas) Tiel étant une "ville avec fluoration" et Culemborg ville témoin :

Après 6 ans et demi de fluoration, caries proximales chez les enfants de
10 ans 67%

Après 8 ans et demi - chez les enfants de 7 ans - 62%

Après 10 ans et demi - chez les enfants de 12 ans - 78%

Après 11 ans et demi C.A.O. chez les enfants de 11 ans - 55%

- Hastings (Nouvelle Zélande)

Après 10 ans de fluoration, chez les enfants de 10 ans - 55% par rapport aux statistiques avant la fluoration.

- Bâle (10)

Cinq ans et quatre mois après l'introduction de la fluoration à 1% de l'eau de boisson, une enquête minutieuse, clinique et radiologique, réalisée sur 4464 enfants des écoles, a été résumée sur 8 tableaux et montre une réduction tout-à-fait significative du nombre des caries. Ainsi les enfants âgés de 7 ans ont 70% moins de caries que des enfants de même âge examinés avant la fluoration. Les écoliers de 14 ans et de 15 ans qui ont pris la fluoration "en route", n'ont une réduction du nombre de caries que de, respectivement, 22 et 12%.

Cet échantillonnage des résultats, avec les différences qu'on y relève, montre d'abord l'influence bénéfique de la fluoration sur la denture mais donne à penser aussi qu'elle ne s'exerce pas à 100% pour des raisons qu'il conviendra d'analyser. Restent valables aussi les intéressantes

remarques de HELD : "Presque jamais il n'est fait mention des conditions dans lesquelles les examens ont été pratiqués (test utilisé pour détecter les caries débutantes, personnel ayant effectué les examens, etc...) ; or, un manque de précision et de méthode dans ce domaine, apparemment simple, est de nature à fournir des résultats entachés d'erreurs."

III - INCIDENCE DES APPLICATIONS TOPIQUES DE FLUORURES SUR LA FREQUENCE DES CARIES

Depuis 1942 (11) de nombreux travaux ont été consacrés à cette question, surtout abondants d'ailleurs depuis 1960. L'intérêt qui s'est porté sur les applications locales de fluorures par badigeonnage, dépose d'un gel, rinçage avec des solutions concentrées, s'explique par la difficulté d'obtenir la fluoration des eaux, l'intérêt de méthodes individuelles laissant aux intéressés la liberté d'en bénéficier ou non, la qualité enfin des résultats qui sont comparables quoiqu'un peu inférieurs à ceux de la méthode étudiée au précédent chapitre...

On peut d'ailleurs associer les moyens, et c'est ce qui a été fait par exemple à Kassel (12). K.G. KONIG (13) conclut une étude sur une centaine de cas en considérant l'efficacité des procédés topiques comme indiscutable.

SYRRIST a réalisé deux séries de travaux qui par leurs protocoles se rapprochent de ce que notre équipe entreprend actuellement :

Considérant l'utilité en O.D.F. de l'extraction des prémolaires chez des enfants endognathes, il applique chaque semaine pendant quatre semaines et durant 5 à 10 minutes une solution de fluorure de sodium (14) dosée de 2 à 4%. Une semaine après la dernière application, deux dents sont extraites et le fluor dosé à la surface de l'émail de la dent "fluorée" et de la dent témoin. Une élévation de 1,1°/∞ est constatée par rapport à la dent témoin.

Cependant, les résultats de la deuxième série de travaux de

SYRRIST (15) (7 applications de fluorure de sodium à 2% pendant 7 à 8 minutes, à intervalles de 3 à 4 mois sur une héli-arcade) montrent à peu près moitié moins de caries sur le quadrant traité que sur le quadrant témoin.

D'une étude cristallographique de 1966 (16) BAUD et ses collaborateurs ont montré par diffraction électronique et par diffraction des rayons X de l'émail dentaire traité par différentes solutions fluorées que le fluorure de sodium provoque dans tous les cas, la formation de fluorure de calcium. Cette constatation donne à penser que les applications topiques n'amènent pas la formation d'une couche résistante aussi scabre que celle que représentent les fluorapatites, conséquence de l'ingestion de fluor.

Cependant, revenant sur cet aspect du problème, BAUD et BANG ont étudié récemment (17) la pénétration du fluor et sa distribution au niveau de l'émail, après application d'une solution fluorée phosphatée acide par radio-analyse à la microsonde électronique. Il s'agit là, comme nous le verrons plus loin, d'une méthode à la fois fine et limitée qui permet des vérifications à des points très précis et de toutes façons, nécessite un matériel très onéreux (18). Les résultats montrent que le fluor s'accumule en partie sous forme de CaF_2 et en partie sous forme de fluorapatite.

Actuellement, l'imprégnation de l'émail par le fluor au moyen des applications locales quelqu'en soit le vecteur n'est pas discutée.

De plus, est étudié le renfort que peut représenter l'ionophore à la pénétration. Notre équipe s'efforce, non pas d'arbitrer les travaux de RAULO et de ses Collaborateurs, réalisés à Saclay (19) et ceux de POUEZAT réalisés à l'Institut de Morphologie de la Faculté de Médecine de Genève (Professeur C.A. BAUD) mais de les analyser pour trouver les raisons de conclusions opposées : Pour les uns, la voie électrolytique est supérieure à la simple application locale, la pénétration du fluor étant plus profonde ; pour les autres, aucune différence notable n'est perceptible et en particulier, en appréciant l'intégration du fluor

dans le réseau cristallisé apatitique, par diffraction des rayons X, on se rend compte qu'elle n'est pas augmentée par l'ionophorèse. A côté des données qualitatives fournies par la radio analyse par microsonde électronique, des données quantitatives sont obtenues, en particulier sur la teneur en fluor immédiatement en dessous de la surface de l'émail (5 à 25 μm) et, curieusement les chiffres sont plus faibles après traitement par ionophorèse qu'après traitement local simple : par exemple, après un traitement avec une solution aqueuse de fluorure de sodium dosé à 1,23%, pH 6,4, et lavage d'une minute, à 5 μm au-dessous de la surface de l'émail, la teneur en fluor est en moyenne de 1170 $\mu\text{g/g}$ après simple traitement et de 1090 $\mu\text{g/g}$ après électrophorèse.

On voit combien il est intéressant pour de telles recherches de disposer de moyens subtils de mesure et nous essayerons plus loin de les inventorier et de les classer pour l'usage qui en est fait ou qui peut en être fait en recherche odontologique.

IV - LE FLUOR, CORPS TOXIQUE

Nous avons évoqué surtout jusqu'à présent, les travaux des partisans de la prophylaxie fluorée. Ses adversaires se rappellent que le fluor a fait son entrée en médecine par la toxicologie et nous verrons que ce sont les chiffres appréciant les teneurs en fluor des vecteurs considérés qui permettent de prévoir le rôle maléfique ou le rôle bénéfique de cet halogène.

Depuis 1911, on connaît la fluorose du bétail pâturent près des usines où est traitée la cryolithe Na_3AlF_6 . L'atteinte osseuse est le signe dominant. Lorsque le fourrage pousse sur des terres naturellement riches en fluor, comme dans certaines régions d'Afrique du Nord, c'est le "darmous" (20). L'indigène est atteint de lésions comparables et l'on doit citer la très intéressante enquête que F. et A. PINET ont publiée, en 1964 (21).

Depuis BLACK et MAC KAY (1916) (22) la fluorose dentaire est rapportée à sa cause, l'excès de fluorures dans les aliments et en particulier dans l'eau. Sous différents vocables ont été décrites, nous l'avons dit, des lésions caractéristiques de l'émail dentaire que F. et A. PINET, examinant en Afrique du Nord 3000 sujets dont 2620 enfants des oasis sahariennes de 6 à 16 ans, ont décrit de la façon suivante :

Stade 1 : taches blanches où microscopiquement l'émail reste lisse bien qu'il prenne un aspect en "tonnelet", en "bandes", en "flocons".

Une variété en îlots réalise des placards crayeux, enchâssés à la surface de l'émail, toujours symétriques sur les dents homologues. Enfin, la dent de craie est l'expression majeure de la tache blanche.

Stade 2 : taches brunes avec deux variétés fréquentes : le halo brun et les taches punctiformes.

Ajoutons que les modifications de relief semblent bien en rapport avec une consommation plus importante de fluor qui dépend d'une part

de la teneur en F de l'eau de boisson, d'autre part de la quantité d'eau quotidiennement absorbée, enfin du régime alimentaire.

IV.1.- ATTEINTES GENERALES

En médecine légale, on a depuis longtemps répertorié les industries et les artisanats qui comportent des risques d'atteinte du squelette en liaison avec la manipulation de certains minerais ou de composés du fluor : mines, usines d'engrais, extraction ou traitement de la cryolithe, gravure sur verre, etc...

Les adversaires de la fluoration sont souvent des toxicologues qui ont présentes à l'esprit ces manifestations de l'intoxication fluorée.

Mais le fluor est aussi accusé d'autres méfaits :

On a dit, par exemple, que le fluor pouvait entraver la sécrétion de la thyrosine. Lorsque l'iode a été ajouté au sel dans la région du Valais pour pallier l'endémie goitreuse, cet halogène a eu la même action dans les villages où l'eau était naturellement fluorée à 1,3 ppm que dans les autres.

On a dit aussi, que dans les régions riches en fluor, le pourcentage des sujets mongoloïdes était proportionnel à la concentration du fluor dans l'eau.

HELD et HURNY (23) ont analysé la genèse de cet argument exploité par les opposants du fluor, agent prophylactique contre les caries.

Un psychiatre français Ionel RAPAPORT, séjournant aux Etats-Unis, recherchant les causes du mongolisme, croit observer que le fluor pourrait provoquer un effet morbide sur le chromosome 21. Il publie d'ailleurs, en dehors des Etats-Unis, en 1956 (24), 1959 (25), et 1963 (26).

RUSSEL dénonce les conditions dans lesquelles RAPAPORT a réalisé ses travaux et montre les failles des études épidémiologiques de cet auteur dont les résultats sont en contradiction avec l'enquête de BERRY (27) enquête qui, elle, a été menée avec de sévères contrôles.

En conclusion de cet aperçu des risques que pourrait faire courir la consommation prolongée d'une eau riche en fluor, disons qu'à des

doses même relativement élevées, on n'a pas pu établir, dans les pays développés, le rôle toxique du fluor et qu'au contraire toutes les études sérieuses aboutissent à des résultats rassurants. HELD (28) rappelle : "Les observations faites sur des étudiants aux Etats-Unis qui ont été soumis pendant leur enfance et jusqu'au moment de leur examen, à l'action continue d'une eau naturellement fluorée renfermant de 6 à 7 mg d'élément fluor par litre. Leur squelette a été l'objet d'un examen radiologique général, mais aucun indice pathologique n'a été relevé. Bien entendu, un cliché radiologique ne révèle pas tout et un examen radiologique négatif n'a qu'une valeur relative. Mais le fait qu'un grand nombre de sujets soumis pendant 20 ans à l'effet toxique du fluor ont pu présenter des taches importantes de l'émail sans aucune altération osseuse pathologique radio visible ni aucun autre indice d'intoxication, semble bien prouver qu'il existe une marge importante entre les seuils d'intoxication intéressant respectivement les tissus dentaires et le squelette".

IV.2.- ATTEINTES DES TISSUS DENTAIRES

La connaissance de l'action du fluor sur les dents a commencé, nous l'avons dit, par des observations de fluorose adamantine. C'est un fait établi que cette fluorose limitée se manifeste à partir d'une teneur relativement faible en fluor. Son caractère provoqué, dans le cas de la fluoration artificielle, et inesthétique ne donnerait pas bonne conscience aux hygiénistes, même si un inconvénient jugé par eux minime était compensé par une efficace prophylaxie de la carie dentaire.

C'est pourquoi a été recherché le seuil des manifestations de fluorose dentaire un peu en dessous duquel devrait se tenir le dosage optimum pour une fluoration correcte.

D'une façon empirique, on a pu constater que la teneur idéale en fluor d'une eau de boisson, pour qu'elle ait une action "anti-carie" et n'entraîne pas de taches de l'émail est, dans les pays occidentaux, de 1 ppm, c'est-à-dire une partie pour million, 1 mg/litre. Au delà de 2 p p m, le fluor n'est d'ailleurs pas plus actif.

Bien entendu, la consommation quotidienne d'eau varie selon la saison, selon le régime alimentaire, selon les individus qui peuvent trouver ailleurs que dans l'eau le fluor utile à leurs dents.

Une quantité excessive de fluor dans l'eau de boisson, et c'est la fluorose dentaire, bien avant le risque de l'atteinte générale.

Nous avons vu la description de F. et A. PINET

DEAN le premier a classé les taches de l'émail en utilisant les qualificatifs : douteux, très léger, léger, moyen.

MØLLER (de Copenhague) a établi une échelle pour une description précise des différents degrés (par exemple 1 1/2 correspond à une fluorose douce d'un éclat brillant, 3 à une fluorose modérée avec une coloration légèrement brune du tiers incisif des incisives supérieures)

HELD a montré qu'il faut attendre une teneur en fluor de 6 p p m dans l'eau de boisson pour que des irrégularités de surface apparaissent et pour que les taches soient très visibles, mais de 1 à 1,5 p p m, on a une chance sur 10 d'avoir des taches, appréciables seulement il est vrai, pour le spécialiste. C'est à peu près ce qui a été observé à Grand Rapids où, après 15 ans de fluoration, à 1 p p m, on avait relevé 7% de taches discrètes de l'émail.

Pour dissiper les inquiétudes, il est nécessaire de maîtriser parfaitement la technique de la fluoration et en particulier, de doser et de contrôler scrupuleusement, dans le temps et dans l'espace, la distribution de l'eau fluorée.

V - LES RECHERCHES ACTUELLES OU RECENTES

Il n'est pas excessif de dire que tout spécialiste de la recherche odontonlogique s'est intéressé, s'intéresse et ne cessera avant longtemps de s'intéresser à la question du fluor.

Ceci explique l'extraordinaire abondance des publications et la persévérance avec laquelle certains laboratoires poursuivent leurs investigations dans un domaine délicat où l'unanimité, d'ailleurs, n'est pas encore faite.

On peut prendre une vue analytique assez complète des recherches avant 1967 dans le livre de SCHMIDT (29) où la partie scientifique est accompagnée de 492 références bibliographiques et la partie pratique de 343.

Nous nous limiterons ici à rapporter la direction des études actuelles ou récentes (depuis 1967) dans le monde, en nous en tenant à ce qui est pratiquement accessible grâce aux périodiques largement diffusés et en insistant sur les travaux dont nous avons pu avoir connaissance directement.

Nous suivrons l'ordre géographique suivant :

- Etats-Unis d'Amérique
- Grande-Bretagne
- Italie
- Allemagne de l'Ouest
- Pays-Bas
- Danemark
- Norvège
- Suède
- Hongrie

- Tchécoslovaquie
- Yougoslavie
- Allemagne de l'Est
- Suisse
- France

V.1.- ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Les Etats-Unis sont à la fois le pays où est née la fluoration et celui où elle est le plus largement répandue. La recherche, favorisée par des budgets parfois extraordinaires, y est particulièrement développée, en particulier dans les centres suivants :

V.1.1.- Forsyth dental Center à Boston (Masachusetts)

BRUDEVOLD a étudié l'utilisation de l'électrode au fluorure de lanthane (Orion) en particulier pour le dosage du fluor dans la salive parodontienne après ingestion d'une seule dose de fluorure de sodium (30). Avec des spécialistes de l'Université de Californie, il a mis au point une méthode de biopsie de l'émail in vivo qui permet de mesurer les concentrations de fluor chez des sujets qui ont subi divers traitements avec des solutions également fluorées mais aux pH différents (31).

D'autres travaux sur différents topiques (32) ont abouti à faire proposer par l'auteur l'utilisation d'un fluorophosphate de sodium acidulé dont l'application pour aboutir à un enrichissement de l'émail en fluor doit être précédée par l'emploi d'une pâte prophylactique abrasive.

V.1.2.- National Institute of Dental Research Bethesda (Maryland)

Henry W. SHERP, directeur du programme pour lequel le Congrès américain a voté pour 1971 un budget supplémentaire de 5 millions de dollars, poursuit des enquêtes épidémiologiques classiques où sont d'ailleurs combinées les prescriptions de gel topique, de dentifrice, de vitamines et éventuellement d'eau de boisson fluorée.

V.1.3.- Preventive Dentistry Research Institute Indianapolis (Indiana)

On sait que MUHLER est connu pour ses travaux, aux résultats

d'ailleurs controversés, sur l'emploi de fluorure stanneux en particulier en dentifrice. Il propose l'emploi de l'hexa fluorozirconate d'étain (SnZr F_6) comme plus efficace que Sn F_2 (33)

V.1.4.--Oral Physiology Research Laboratory, Veterans
Administration Hospital Houston (Texas)

Dans la même direction que MUHLER, Ira L. SHANNON, poursuivant ses travaux sur le fluorure d'étain, en étudie la conservation par dissolution dans la glycérine. L'auteur démontre aussi l'intérêt du gel pour la préservation de l'intégrité chimique des solutions topiques (34).

V.1.5.- Naval Dental Research Institute. Centre de formation
Navale de Great Lakes (Illinois)

Les spécialistes de ce Centre (Carl A. OSTROM dirigeant la Section dentaire du Commandement administratif, Kirk C. HOERMAN dirigeant l'Institut Naval de recherche dentaire, Lee A. COUNSELL dirigeant la Clinique d'Odontologie préventive et Harris S. KEEM dirigeant la Section d'Epidémiologie) poursuivent leurs travaux sur les applications topiques (fluorures de sodium, d'étain, associés éventuellement à des abrasifs). Ils font ingérer aux marins qu'ils contrôlent des comprimés de fluorure de sodium et portent leur effort sur l'éducation des recrues pour qu'elles appliquent elles-mêmes le traitement. Cet aspect de l'expérience de Great Lakes est intéressant sur le plan économique en libérant le praticien de la réalisation matérielle de la prévention. Il n'en est pas moins discutable si l'on admet la nécessaire surveillance de thérapeutiques qui ont certaines contre-indications (parodontopathies).

V.1.6.- Orion Research Cambridge (Massachusetts)
Beckman Scientific Instruments Division Fullerton (Californie)

L'utilisation des électrodes à membrane de fluorure de lanthane pour le dosage sélectif des ions Fluor, proposée presque simultanément par les firmes américaines Orion et Beckman, a apporté aux chercheurs et aux spécialistes amenés à pratiquer fréquemment un tel dosage, des facilités d'emploi que nous rapporterons plus loin (voir 2° partie). Ces firmes en

continuent l'étude.

On peut se rapporter aux travaux de HARWOOD (35) pour un historique de la question sur laquelle nous reviendrons plus loin.

V.2.- GRANDE-BRETAGNE

V.2.1.- Medical Research Council Dental Unit, Dental School Bristol

J.E. TYLER compare les taux de dissolution de la fluoropatite (Durango, Mexico) préparée selon un protocole très précis et de l'émail humain lorsqu'on les attaque à l'acide lactique ou à l'E.D.T.A. L'observation se fait à l'aide d'un microscope électronique stéréoscopique (36).

V.2.2.- Department of Oral Physiology, Dental School, Markham Laboratorico Newcastle

Newcastle upon Tyn, bénéficie de la fluoruration des eaux de boisson à un taux d'ailleurs relativement modeste (0,6 à 0,7 p p m). JENKINS et ses collaborateurs y poursuivent des études sur l'action des fluorures sur la plaque dentaire (37) établissant des comparaisons entre des groupes d'étudiants d'une part de Newcastle et d'autre part de Durham, ville "non fluorée" (38).

V.2.3.- Biological Research Unit. Dental School und Hospital - Leeds

Les recherches de WEATHERELL sur la structure de l'émail humain sont bien connues. Cet auteur, avec HARGREAVES (1965, 1966), avec WEIDMANN et d'autres collaborateurs (1966, 1967, 1968) a mis au point des techniques analytiques qu'il utilise en particulier pour l'étude de la répartition du fluor dans l'émail (39). Sur des dents en provenance de régions diversement fluorées, il montre que le taux du fluor diminue de la surface à la profondeur avec parfois un taux de nouveau élevé à la limite de l'émail et de la dentine. Les variations observées sur les prémolaires et les molaires ne sont pas retrouvées au niveau des incisives et des canines.

Il est permis de penser que les travaux de l'école de Leeds éclaireront dans une certaine mesure, le mécanisme d'action des fluorures.

V.3.- ITALIE

Instituto di Clinica Odontoiatrica dell'Universita Perouse

A l'Institut dirigé par L. CAPOZZI, des chercheurs, F.MARCI notamment (maintenant à Rome) ont étudié les différents problèmes posés par la concentration élevée du fluor dans les eaux de certaines régions (Campagnano). En liaison avec la chaire d'Hygiène de la Faculté des Sciences mathématiques, physiques et naturelles (Professeur CANDELI) sont poursuivis, d'une part des travaux portant sur la concentration du fluor en différents points de la surface de l'émail dentaire (faces occlusales, vestibulo-linguales proximales) (40). Ces études se font in vivo par une méthode de biopsie de l'émail imaginée par CAPOZZI et décrite par CANDELI, CAPOZZI et leurs collaborateurs en 1967. D'autre part, les spécialistes de Pérouse étudient expérimentalement sur le rat et cliniquement sur des garçons de 11 à 14 ans, l'application et les résultats de procédés topiques. Ils concluent à l'efficacité de leur méthode (41).

A Rome GRIPPAODO dans le Service de BENAGIANO poursuit des recherches sur la dextranase et la présence de fluorure dans la plaque dentaire.

V.4.- ALLEMAGNE DE L'OUEST

Klinik und Poliklinik fur Zahn, Mund, und Kieferkrankheiten - Tübingen

RIETHE poursuit des recherches sur l'animal avec des applications locales à base de fluorure d'amine. Dans son dernier travail publié, il emploie un gel et une laque, commercialisés respectivement en Suisse et en Allemagne, chez des rats nourris à la diète Stephan 580 et à l'eau distillée. Les animaux sont divisés en trois groupes, les deux premiers traités, le troisième non traité. L'action cariostatique du fluorure d'amine paraît la même quel que soit le support (42).

D'autres travaux dans la même direction sont réalisés en Allemagne par HEUSER et SCHMIDT (43) (44).

V.5.- PAYS-BAS

Laboratoire de Microbiologie - Utrecht

O. BACKER DICKS est connu pour ses travaux sur l'étiopathogénie de la carie dentaire. Son étude comparative sur les enfants de Culemborg (0,1 ppm) et de Tiel (1,1) divisés dans chaque ville en un groupe "avec" caries et un groupe "sans" carie, a montré d'une part que le nombre moyen des bactéries de la plaque dentaire produisant du polysaccharide iodophile est significativement plus élevé dans le groupe "avec" caries que dans le groupe exempt de caries, d'autre part que les plaques dentaires des enfants de la ville dont l'eau est faiblement fluorée contiennent un nombre moyen de bactéries produisant du polysaccharide iodophile significativement supérieur à celui des enfants de la ville dont l'eau est fluorée à 1,1 ppm (45).

BACKER DICKS poursuit aussi des travaux sur le dosage des fluorures dans le sérum et le plasma, dosage permettant de suivre l'excrétion des fluorures et leur concentration dans le sang après l'ingestion plus ou moins importante d'eau fluorée (46).

Nous avons apporté une attention particulière aux travaux scandinaves pour plusieurs raisons :

En Norvège, en Suède et au Danemark la lutte contre la carie dentaire est l'occasion d'une véritable mobilisation des pouvoirs publics et des spécialistes. Très atteints par la carie dentaire (après l'âge de 16 ans, 24% des suédois sont porteurs de prothèses) les Nordiques bénéficient d'un plan de prévention déjà en partie réalisé avec des moyens financiers importants, plan qui préfigure ce que peut être l'attitude française en face d'un problème sans doute moins aigu et pourtant inquiétant.

Les odonto-stomatologistes scandinaves désarmés par une législation semblable à la nôtre en ce qui concerne la fluoration des eaux font une large place aux applications topiques étudiées par eux avec une rigueur scientifique exemplaire. Il est indispensable de suivre avec beaucoup d'attention leurs travaux et leurs résultats.

Enfin, nous avons eu récemment l'occasion d'entrer en contact chez eux avec les meilleurs spécialistes de ces pays (Oslo, Stockholm, Göteborg,

Copenhague) et nous avons pu apprécier la réalité de l'effort qu'ils accomplissent, dans des conditions d'ailleurs dignes d'envie.

V.6.- NORVEGE

Institut dentaire de recherche expérimentale - Oslo

VON DER FEHR, qui enseigne à Aarhus (Danemark) poursuit une série de travaux concernant les applications topiques (hexafluorostannate) sur des caries expérimentales (47-48).

BIRKELAND étudie le dosage du fluor au moyen d'un dispositif original et avec l'électrode Orion.

ENGH, directeur des Services dentaires de la ville d'Oslo met en pratique avec HANSEN des mesures prophylactiques reposant pour une part sur l'utilisation topique des fluorures.

V.7.- SUEDE

V.7.1.- Karolinska Institute Dental School - Department of Cariology
STOCKHOLM

Yngve ERICSSON regrette que l'expérience de Norrköping où l'eau a été artificiellement fluorée de 1952 à 1959 n'ait pas abouti à la généralisation de la fluoration dont la seule conséquence défavorable lui paraît être l'apparition éventuelle de taches de l'émail.

Il poursuit des études sur l'excrétion du fluor dans la salive humaine et le lait maternel (49) et l'expérimentation sur l'animal.

Avec Britta FORSMANN, il a mesuré la rétention de fluorures chez des enfants après rinçages de bouche et utilisation de pâtes dentifrices (50). ERICSSON, considéré comme un des plus grands spécialistes du fluor dans le monde est connu en particulier pour ses travaux sur le ^{18}F .

V.7.2.- Institut Eastman Stockholm

La prévention y est particulièrement étudiée en relation avec le Dental Heath Service (GUNNAR M. DAHL).

V.7.3.- Community Dental Service Göteborg

TORREL poursuit ses expériences d'applications topiques. Il recherche en particulier l'influence que pourrait avoir une addition de manganèse à des solutions de fluorure utilisées pour des bains de bouche chez des enfants de différentes tranches d'âge (51)

Faculté dentaire Göteborg

Dans ce remarquable établissement d'enseignement de soins et de recherches qui n'a pas coûté moins de 8 millions de couronnes (environ 90 millions de francs) les recherches sont surtout dirigées vers la microbiologie et la biochimie. Mais nous avons voulu citer ici ce "palais" de la dentisterie où la surabondance de locaux et de matériel frappe de stupeur l'enseignant français !

V.7.4.- Ecole de Dentisterie Malmo -Départements de Pedodontie et de Cariologie Lund

Applications topiques, bains de bouche, sont l'objet d'enquêtes dirigées par G. KOCH (52 - 53).

V.8.- DANEMARK

Royal Dental College Copenhague

PEDERSEN, ancien Président de la Fédération dentaire internationale a beaucoup fait pour que cet organisme ait une position nette en faveur de la fluoration. Il est actuellement le conseiller des pouvoirs publics danois dans le domaine de la prévention. Au Danemark, comme dans les autres pays scandinaves, l'effort est porté sur l'utilisation locale des fluorures.

L'U.R.S.S. et les "Pays de l'Est" poursuivent, dans le cadre de leur programme de santé des recherches sur l'action du fluor. Nous nous bornerons à citer 3 centres et les travaux récents ou actuels dont nous avons pris connaissance par des publications non résumées :

V.9.- HONGRIE

I und II Klinik für Zahn - und Mundkrankheiten der Medizinischen Universität Szeged

Karoly TOTH (54), disciple de WESPI, poursuit des études sur les mérites comparés de la fluoration de l'eau et du sel de cuisine. A la recherche de dosages appropriés il s'efforce de déterminer les besoins en fluor dont il pense qu'ils peuvent être assurés soit par l'eau, soit par le sel avec une efficacité comparable.

V.10.- TCHECOSLOVAQUIE

Institut de recherche dentaire - Prague

RUZICKA (55) poursuit des expériences sur l'animal et montre que la fixation du fluor dans l'os ne dépend pas seulement de la dose reçue quotidiennement, mais aussi du mode d'administration et de la concentration du fluor dans les liquides administrés. Ses travaux sont dans la ligne de ceux de ZIPKIN, LIKINS, antérieurs d'une dizaine d'années. Ils permettent, au-delà de la dent, de mieux connaître le sort du fluor dans l'organisme.

V.11.- YUGOSLAVIE

Clinique stomatologique Ljubiana

V. VRBIC, en relation avec BRUDEVOLD au Forsyth Dental Center de Boston, étudie l'action de pâtes contenant différents fluorures après préparation avec des abrasifs.

V.12.- SUISSE

Les travaux de nos voisins suisses, sont particulièrement dignes d'intérêt, d'une part parce qu'ils reposent, comme ceux des Américains, sur une expérience ancienne et qu'ils sont effectués avec une grande rigueur scientifique, d'autre part parce qu'ils sont souvent écrits en français dans l'excellente revue suisse d'Odonto-stomatologie et que les relations (trop souvent à un seul sens pour le sujet qui nous occupe !) sont particulièrement faciles.

6 des 13 fondateurs de l'Organisme Européen pour les recherches sur le fluor et la prophylaxie de la carie dentaire (O.R.C.A.) sont Suisses, et l'on a du mal à compter les symposiums, commissions ou congrès sur le fluor que les chercheurs de ce pays (JEANNERET, HELD, DEMOLE, HURNY, MUHLEMANN etc...) ont animés.

Outre la revue mensuelle suisse d'Odonto-stomatologie, il est indispensable de consulter sur le sujet qui nous occupe, les Helvetica Odontologica Acta où en particulier les travaux de l'active Ecole Zürichoise sont rapportés.

V.12.1.- Ecole de Médecine dentaire de la Faculté de Médecine Genève

HELD et SPIRGI (56) (57), ont continué d'étudier sur des groupes de jeunes sujets l'efficacité comparée de différents dentifrices.

CIMASONI est connu pour ses expériences sur l'action anti-enzymatique des fluorures où il étudie un mode d'action anticariogène plus subtil sinon plus mystérieux que la transformation des apatites (58).

V.12.2.- Département de morphologie. Ecole de Médecine de l'Université Genève

Nous avons déjà cité quelques intéressants travaux de BAUD et de ses collaborateurs (16, 17, 18).

Dans son département, POUZAT a publié récemment (59) un important rapport concernant l'aide que peut apporter l'électrophorèse à l'action topique des fluorures. Ses conclusions opposées à celles de RAULO, JEAN et BOUCHIER sont l'occasion de discuter des méthodes expérimentales et sans doute nous engageront vers une plus grande rigueur dans les recherches de notre propre équipe.

V.12.3.- Institut dentaire de l'Université de Zürich. Service de recherche sur la carie

Avec des collaborateurs éminents (KÖNIG, MARTHALER, SCHMID, A.SCHAIT REGOLATI etc...) H.R. MUHLEMANN aborde tous les aspects de la "fluorologie" : expériences d'applications topiques chez les jeunes rats (60), biopsie de

l'émail par une méthode simple, sans conséquences pour le patient (61), fixation du fluor augmentée chez le jeune rat par l'application simultanée d'éthane hydroxydiphosphonate (EHDT) (62), étude de l'élimination orale du fluor après l'application in vivo de 14 dentifrices fluorés, de 13 pâtes, solutions et gels fluorés de provenances diverses (63), concentration en fluor au niveau de l'espace interdentaire par une microélectrode sélective (64) etc...

Récemment MARTHALER, éminent statisticien, a répondu dans la revue mensuelle suisse d'odonto-stomatologie aux objections de ZIEGELBECKER (Autriche) qui, depuis 1969, dans plusieurs communications, a soutenu d'une part que le fluor n'exerce aucune action prophylactique contre la carie, d'autre part retarderait l'éruption des dents permanentes, même à des doses inférieures à 1,5 p.p.m. (65, 66).

V.12.4.- Clinique dentaire scolaire de la ville de Bâle

GUTHERZ a eu le mérite de réaliser malgré les difficultés de l'entreprise, la fluoration des eaux de la ville de Bâle. Il en publie les résultats, discutés par KREUZER (R.M.S.O 1971, 81.3). Il est à noter qu'après Bâle, Genève vient de réaliser la fluoration de ses eaux.

V.12.5.- Hôpital Cantonal Aarau

WESPI, qui a dirigé depuis 1947 les travaux vers l'utilisation du sel de cuisine fluoré étudie avec BURGI l'élimination urinaire du fluorure de sodium (67).

V.13.- FRANCE

Oui, et en France ?

Le scepticisme qui a prévalu depuis longtemps et qui est encore fortement installé, la rareté ou l'absence de travaux (celui de GOGUEL en 1964 est pratiquement passé inaperçu) autres que de compilation, les préjugés prudents de ceux qui auraient pu faire autorité en la matière ont abouti à décourager pratiquement les chercheurs.

Depuis peu, cependant, dans le cadre d'une politique active de la prévention, a été créé, au Ministère de la Santé et de la Sécurité Sociale, un Groupe de Travail dirigé par le Professeur PETIT-MAIRE et dont le but est de cerner les différents aspects de la question en la reprenant presque à son départ. Outre des vérifications fragmentaires sur la teneur en fluorures de diverses eaux de boisson, sont actuellement en cours en France différents travaux ;

- A Strasbourg, FRANK établit une carte du fluor pour la France
- A Strasbourg, PETROVIC inspire des travaux basés sur le marquage à la tétracycline.
- A Saclay, RAULO JEAN et BOUCHIER continuent leurs études de l'efficacité de l'électrophorèse.
- A Paris, MUGNIER expérimente des solutions topiques
- A Lyon, MERLIN, SANDINO, THOMAS et nous-même reprenons un certain nombre de méthodes de dosage.

La coordination et l'extension des recherches sur le fluor nous paraissent une nécessité pour combler notre retard.

VI - CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Le contrôle des eaux pour le respect des seuils d'efficacité et de toxicité, les dosages du fluor dans la salive, dans le sang, les études qualitatives et quantitatives au niveau des tissus durs de la dent sont autant d'occasions de mesures qui exigent une grande exactitude et une diversité de techniques qui est fonction des éléments du problème.

Le chimiste dispose de nombreuses méthodes. Toutes doivent obéir à un impératif : la précision au p.p.m. près.

Pour le dosage de traces d'un corps aussi difficile à doser que le fluor, peut-on considérer le problème comme résolu et faire confiance aux résultats basés sur les moyens actuels. C'est ce que nous envisageons dans la deuxième partie de ce travail.

- ANNEXE -

FLUORATION ET HYGIENE DENTAIRE

La vingt-deuxième Assemblée mondiale de la Santé,

Ayant examiné le rapport présenté par le Directeur Général en exécution de la résolution EB43.R10 du Conseil exécutif au sujet de la fluoration de l'eau fournie aux collectivités ;

Tenant compte du fait que la carie dentaire est une affection répandue dans de nombreuses populations et qu'elle devient de plus en plus fréquente dans de nombreuses autres ;

Rappelant que des études faites dans plusieurs pays ont régulièrement attesté que la prévalence de cette affection est nettement basse lorsque l'eau distribuée contient naturellement une concentration optimale de fluor ;

Acceptant les conclusions qui se dégagent actuellement de l'expérience pratique acquise dans divers pays et qui indiquent que le procédé consistant à porter la teneur en fluor de l'eau de boisson à un niveau optimal est une mesure de santé publique réalisable, efficace et sans danger ;

Notant qu'il n'existe aucun autre moyen aussi efficace de faire bénéficier des populations entières des effets salutaires du fluor sur la santé dentaire ;

Soulignant que l'importante documentation scientifique relative à cette question ne contient aucune preuve valable permettant de penser que la santé des populations risque d'être affectée par la consommation d'eau contenant une concentration optimale de fluor ;

Reconnaissant que plusieurs enquêtes dignes de foi menées indépendamment dans un certain nombre de pays ont abouti aux mêmes conclusions que ci-dessus et

Reconnaissant en outre que l'approvisionnement en eau potable est d'une importance primordiale pour de nombreuses populations,

1/ Remercie le Directeur général de son rapport.

2/ Recommande aux états membres d'étudier la possibilité d'instituer et, dans tous les cas où cela est possible, d'instituer en tant que mesure de santé publique éprouvée la fluoration de l'eau fournie aux collectivités lorsque les quantités de fluor absorbées par la population avec l'eau et les autres composants du régime alimentaire sont inférieures au niveau optimal ; ou, si la fluoration des approvisionnements publics en eau n'est pas praticable, d'étudier d'autres méthodes d'utilisation du fluor pour la protection de la santé dentaire.

3/ Prie le Directeur général de continuer à encourager les recherches sur l'étiologie de la carie dentaire, la teneur en fluor des régimes alimentaires, le mode d'action du fluor aux concentrations optimales dans l'eau de boisson et les effets produits par l'absorption de quantités nettement excessives de fluor provenant de sources naturelles, et de faire rapport sur ces questions à l'Assemblée Mondiale de la Santé et,

4/ Prie le Directeur Général de porter cette résolution à l'attention de tous les états membres.

- D E U X I E M E P A R T I E -

VII - DOSAGE DE L'ION FLUORURE

VII.1.- POSITION DU FLUOR DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE ET PROPRIETES RESULTANTES

Le fluor fait partie de la deuxième période et constitue le premier terme du 7° groupe. Il est caractérisé par un rayon ionique très faible, $1,33\text{\AA}$, et une électro-négativité de 4,0 dans l'échelle de PAULING. C'est donc l'élément le plus électro négatif et il est impossible de l'oxyder à l'état de fluor libre par des procédés chimiques ; il faut faire appel à l'oxydation électrochimique. Il résulte de cette propriété que toutes les méthodes d'oxydo-réduction applicables aux autres halogènes sont inopérantes dans le cas du fluor.

Le fluorure d'argent possède une solubilité importante et les méthodes de dosages basées sur la précipitation d'un halogène d'argent si largement utilisées pour les dosages du chlore, brome et iode, sont à rejeter lorsqu'il s'agit de doser le fluor.

Mais le fluorure présente la propriété de donner des complexes très stables avec les éléments du Groupe IV, dont le représentant bien connu est l'ion fluosilicate Si F_6^{2-} . Ce sont les complexes obtenus avec Zr, qui ont servi et servent encore de base aux méthodes de dosage du fluor.

Le fluor donne aussi des complexes parfaitement stables avec l'aluminium AlF_6^{3-} et un peu moins stables avec Fe^{3+} . Parmi les fluorures insolubles signalons encore Th F_4 et La F_3 particulièrement intéressants pour les dosages. Si on signale encore que les fluorures alcalino-terreux comme CaF_2 sont très peu solubles on se rend compte que la plupart de ces éléments risquent

d'accompagner le fluor et de rendre encore plus difficile l'application des méthodes de dosages.

Généralement il faudra procéder à une séparation du fluor avant de passer au dosage proprement dit.

VII.2.- METHODES DE SEPARATION DU FLUORURE

D'après ce que nous venons de voir, il est donc obligatoire de séparer le fluor. Les différentes méthodes de séparation sont basées sur la volatilité de HF, $H_2 Si F_6$ et $Si F_4$.

On pourra utiliser ainsi :

- La séparation sur résines échangeuses d'ions
- La distillation
 - 1) Distillation de $Si F_4$
 - 2) Distillation de $H_2 Si F_6$
 - 3) Distillation de HF
- la microdiffusion
 - 1) Normale
 - 2) En présence d'Hexamethyldisiloxane

VII.2.1.- Séparation sur résines échangeuses d'ions

Il existe des résines (polymères synthétiques) qui fixent soit les anions (échangeuses d'anions) soit les cations (échangeuses de cations). La force de liaison entre les résines et les ions varie avec la nature de ces derniers et il devient alors possible de les cliver sélectivement (68, 69, 70, 71). Cette méthode n'a pas donné de très bons résultats pour la séparation des fluorures, car ils donnent des complexes anioniques stables, non décomposés par la résine et la séparation n'est pas complète. On ne peut donc l'utiliser que pour des séparations bien particulières et elle n'a pratiquement pas retenu l'attention des analystes spécialisés dans la séparation du fluor.

VII.2.2.- Distillation

VII.2.2.1.- Distillation de SiF_4 (72.73.74.75.76)

La substance contenant du fluor est décomposée en atmosphère parfaitement sèche par de l'acide sulfurique concentré en présence de silice. L'acide sulfurique concentré joue le rôle de deshydratant. Il se forme SiF_4 gazeux



Cette méthode a été appliquée au dosage dans des fluorures insolubles. La méthode est longue et délicate. WILLARD (77) a montré que les résultats n'étaient valables que dans des cas bien limités et qu'elle ne se prêtait en aucun cas à une généralisation.

VII.2.2.2.- Distillation de HF

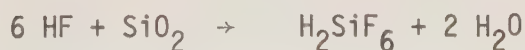
Quelques auteurs ont tenté et réussi la séparation du fluor par distillation de l'acide fluorhydrique en attaquant l'échantillon par un acide comme H_2SO_4 ou HClO_4 mais il fallait éviter la réaction de HF sur le verre et les opérations doivent être conduites dans des récipients en platine (78.79) : c'est la raison pour laquelle il a fallu mettre au point une autre méthode de séparation.

VII.2.2.3.- Distillation de H_2SiF_6

Méthode de WILLARD-WINTER (80)

Cette méthode est la méthode de base toujours utilisée, souvent modifiée sur des points de détail mais dont les résultats ont été les meilleurs jusqu'à ces dernières années.

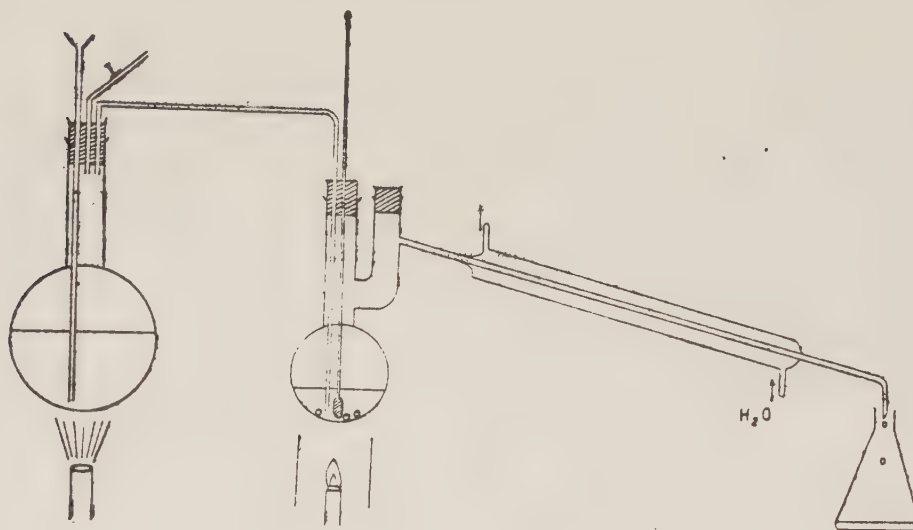
La méthode repose sur une attaque du produit par de l'acide sulfurique ou perchlorique en présence de quartz pulvérisé.



On entraîne l'acide fluosilicique formé par de la vapeur d'eau surchauffée et on recueille sous forme de HF dans le distillat. La dernière réaction ci-dessus est en effet un équilibre qu'on peut déplacer suivant :



L'attaque doit se faire à 200°C pour l'acide sulfurique et à 140°C en présence d'acide chlorhydrique. La température d'attaque est assez critique. E. RINCK (81) en a fait une étude critique détaillée. On place la substance à traiter dans un ballon à distiller de 100 ou 250 cm³ (voir figure 1)



- Figure 1 -

relié à un générateur de vapeur et à un réfrigérant. Tous les auteurs qui ont appliqué la méthode de WILLARD et WINTER, ont utilisé un générateur de vapeur qui permettait d'obtenir la vapeur d'eau surchauffée. Le schéma présenté correspond au dispositif de GICKEY, ROBS et HANSEN (82). Le générateur de vapeur est un ballon de 1 litre équipé d'un entonnoir de sûreté, un tube de dégagement ouvrant au fond du ballon à distiller l'acide fluosilicique. Nous pouvons signaler dès maintenant les difficultés que présente cette méthode de séparation appliquée aux traces de fluor. En effet, si le générateur de vapeur est réalisé en verre Pyrex, on constate que ce dernier peut dégager des traces de fluor (83). En outre, la température de distillation est critique. RINCK signale qu'en présence d'acide sulfurique il faut la maintenir entre 155°-160° ,

et en présence d'acide perchlorique entre 140° et 145° , sous peine de voir ces acides entraînés dans le distillat. Il déconseille particulièrement l'acide phosphorique pour dégager H_2SiF_6 . Nous reviendrons un peu plus loin sur ce point.

Mais de nombreux corps gênent la distillation de l'acide fluorhydrique. C'est le cas de l'aluminium, du fer et de la silice gélatineuse.

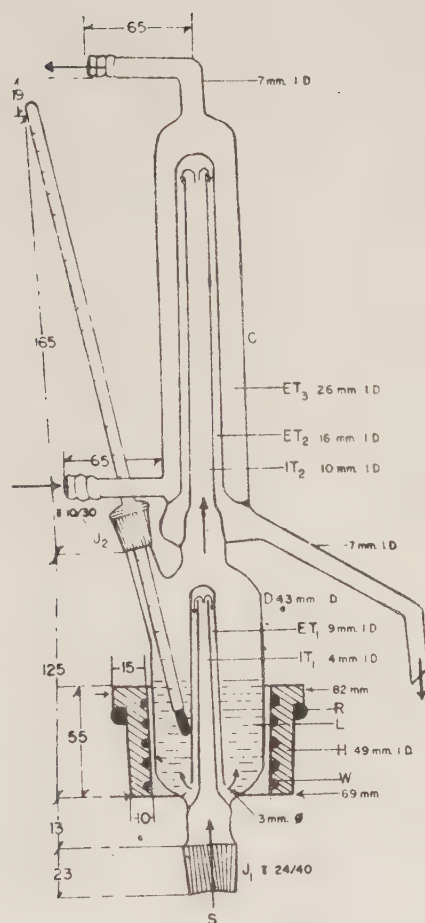
Il est souvent nécessaire d'opérer des essais à blanc; RINCK signale que la distillation sur H_3PO_4 conduit à des résultats erronés. En effet l'acide phosphorique est facilement entraîné et faussera toutes méthodes de dosages basées sur l'emploi du Thorium ou du Zirconium, que ce soit par spectrophotométrie ou titrage classique. Mais l'acide phosphorique présente un intérêt indéniable lorsque l'échantillon est difficile à attaquer. Il permet en effet de réaliser une attaque acide à température élevée (290°C).

Il détruit les complexes que donnent les fluorures avec certaines cations, ce qui améliore nettement la récupération du fluor (84.85).

Il est alors nécessaire d'opérer une double distillation. On distille une première fois sur acide phosphorique et on recueille le distillat dans de l'acide perchlorique. On distille une deuxième fois et on recueille le distillat dans une solution diluée de soude.

Cette méthode de séparation était la seule pratiquée jusqu'à ces dernières années. Elle a subi de nombreuses modifications de détails dont l'énumération serait excessivement longue et forcément incomplète. Leur but était de pouvoir l'appliquer à des micro-quantités. C'est le cas pour le dosage du fluor dans l'air et dans l'eau (86), dans les composés organiques (87), dans le sérum sanguin (88), dans les végétaux (89) et autres (90.91.91).

Nous reproduisons l'un des appareils les plus utilisés.



- Figure 2 -

Appareil de M.A. GWIRTSMANN

Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus avec cet appareil sur les différents matériaux par GWIRTSMANN et MAVRODINEANU (86).

Les dimensions sont indiquées en millimètres. La solution contenant le fluor est introduite par l'ouverture rodée J_2 , sur laquelle on fixe ensuite le thermomètre. La vapeur d'eau arrive au bas de l'appareil en J_1 , passe ensuite dans deux tubes concentriques IT_1 et ET_1 , et rentre dans le ballon à distiller D par deux ouvertures. Le condenseur est réalisé par trois tubes concentriques. Les vapeurs sont condensées dans IT_2 et ET_2 et de l'eau de refroidissement circule dans ET_3 . La distillation devant être effectuée à 140°C (acide perchlorique), le récipient de distillation est entouré d'un manteau chauffant électrique, réalisé par du fil de nickel d'une longueur de 6 mètres, dont 4,20 mètres servent réellement au chauffage, le reste à réaliser les fils de connexion. La résistance est d'au moins $30\ \Omega$. D'après les auteurs, cet appareils convient très bien pour les dosages de routine.

Espèces	Domaine de teneur en fluor p.p.M.	Nombre d'échan- tillons soumis à l'analyse	Fluor, en p.p.M.	
			feuilles sèches	feuilles fraîches
Glaïeul	< 20	4	12	13
	20-100	20	38	33
	> 100	10	270	260
Maïs	< 20	8	14	15
	20-100	28	38	37
	> 100	16	160	145
Fourrage	< 20	34	7	7
Tomate	< 20	2	4	4
	> 100	6	232	229
Pomme	< 20	10	14	10
Rose	< 20	2	17	13
	> 100	4	949	980
Camélia	< 100	6	1540	1515
Cornouiller	20-100	2	36	39
Chêne	> 100	4	128	139
Pin	> 100	2	385	405

Teneur en fluor de feuilles sèches ou fraîches

(Parties par million calculées sur la base des poids d'espèces sèches)

Malgré tous les perfectionnements apportés à la méthode de WILLARD et WINTER, elle reste toujours longue et mal adaptée à la séparation des faibles quantités. La séparation du fluor contenu dans les eaux et les tissus dentaires nécessite une méthode mieux adaptée.

VII.2.3.- Microdiffusion

VII.2.3.1.- Microdiffusion simple

Comme nous l'avons signalé précédemment, la séparation du fluor sous forme d'acide HF, nécessite l'emploi d'un appareillage en platine. C'est la raison pour laquelle son emploi ne connut qu'une vogue très limitée à la fin du siècle dernier, mais sous sa forme primitive elle ne pouvait en aucun cas, déboucher sur une méthode de routine.

L'apparition de nouveaux matériaux l'a fait ressurgir du passé (93). SINGER et ARMSTRONG utilisaient un flacon en polyéthylène de 2 onces (57 g.) dont le bouchon était modifié pour assurer une fermeture étanche. Le procédé a été appliqué au dosage du fluor dans les os en obtenant des résultats très précis, compte tenu des petites quantités mises en jeu, comme on peut s'en rendre compte dans le tableau ci-dessous

Produits analysés	Nombre d'essais	Moyenne des résultats
Na F (20 γ)	16	$19,95 \pm 0,12 \gamma$
Os sans fluor (% F ⁻)	5	0,000
Os sans fluor + 20 γ de F ⁻ (Résultats exprimés en % de récupération)	9	$99,08 \pm 2,98$
Cendres d'os (% F ⁻)	9	$0,0718 \pm 0,0033$
Cendres d'os + 20 γ de F ⁻ (exprimé en % de récupération)	15	$99,96 \pm 2,02$

Mais les auteurs précisait deux détails importants :

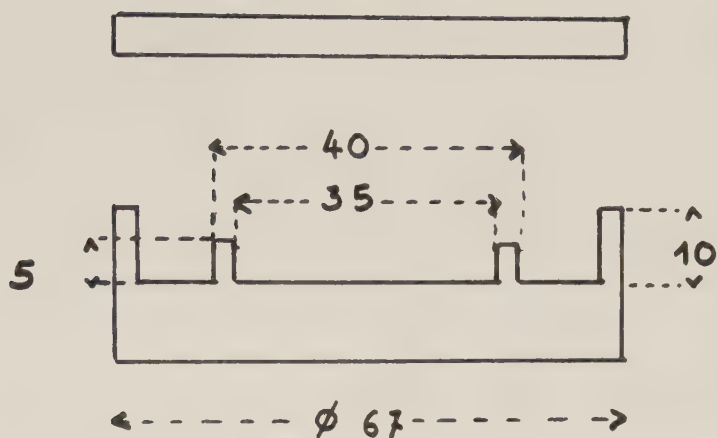
- La récupération du fluor devenait incomplète lorsque le volume de l'échantillon , y compris l'acide ajouté pour libérer HF ne devait pas dépasser 3 cm³ (1 cm³ d'échantillon + 2 cm³ d'acide perchlorique). Pour des volumes supérieurs à ceux indiqués, ni une augmentation de la quantité d'acide perchlorique, ni des temps de diffusion de plus de 40 heures n'améliorait les résultats

- La durée de la diffusion, même dans les conditions expérimentales les plus favorables, était au minimum de 20 heures.

Il est évident que ces contraintes expérimentales résultaient de la géométrie de l'appareil de diffusion.

D'autres auteurs ont repris l'idée de SINGER et ARMSTRONG, mais avec un dispositif expérimental mieux approprié. En effet CONWAY (94)

a proposé une cellule de microdiffusion en verre Pyrex dont nous reproduisons le schéma ci-dessous :

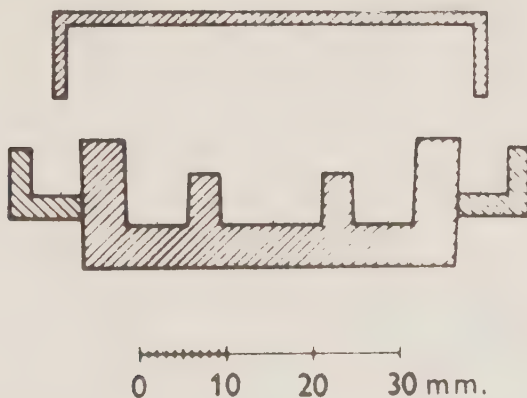


- Figure 3 -

On constate que la cellule est constituée de deux gorges concentriques. On introduit dans la chambre centrale le réactif qui fixera le composé volatil dégagé et dans la chambre périphérique l'échantillon à analyser. On ajoute dans ce dernier compartiment le réactif qui libère, sous forme gazeuse, le produit à doser.

L'ensemble est fermé par une plaque de verre reposant sur le bord extérieur de la cellule et l'étanchéité assurée par un film de paraffine visqueux. Ce joint liquide constituait le point faible de la méthode, car il était presque toujours le siège d'une absorption partielle du gaz libéré.

Cet obstacle a été surmonté par OBRINK (95).



- Figure 4 -

C'est une cellule de CONWAY à laquelle on rajoute un compartiment circulaire concentrique extérieur. La fermeture est un couvercle de boîte de PIETRI, dont les bords plongent dans le compartiment le plus extérieur. L'étanchéité est assurée en remplissant, à moitié, cette gorge extérieure par le réactif utilisé pour libérer le produit à doser, ce qui élimine tout risque d'absorption. L'auteur a appliqué avec succès, cet ensemble pour doser des micro-quantités de chlore et d'ammoniac.

Il était alors facile d'étendre cette méthode à la séparation du fluor sous forme de HF gazeux. Il fallait simplement éviter toute pièce en verre ou en porcelaine donnant des réactions avec HF. On a réalisé ces cellules soit en Teflon, soit en polyéthylène suivant le schéma proposé par OBRINK. Il suffisait alors de déterminer les conditions optimales de temps et de température, qui permettaient de récupérer la totalité du fluor contenu dans l'échantillon. WHARTON (96) effectue une étude critique et donne les valeurs suivantes :

TEMPERATURE 60° C - VOLUME DE L'ECHANTILLON 0,3 cm³

temps de diffusion en heures	fluor contenu	Diffusion statique		Diffusion avec agitation	
		F ⁻ retrouvé µg	% récupération	F ⁻ retrouvé µg	%
4	1,00			1,01 - 0,83	92
	2,00			1,85 - 1,83	92
	3,00			2,83 - 2,83	94,3
8	1,00	1,07 - 0,88	97,5	0,95 - 0,95	95
	2,00	1,95 - 1,91	96,5	1,96 - 1,96	98
	3,00	2,80 - 2,83	93,8	2,88 - 2,85	95,4
16	0,50			0,50	100
	1,00	1,02 - 1,00	101,0	1,05-0,98-0,98	100,3
	2,00	2,02 - 2,00	100,5	1,98-2,00-1,99	99,5
	3,00	2,98 - 1,95	98,8	3,01-3,00-2,94	99,5
24	0,50	0,50 - 0,50	100	0,53	106
	1,00	1,02 - 1,00	101	1,02-0,99-1,01	100,7
	2,00	2,01 - 2,00	100,5	2,01-2,01-2,08	101,5
	3,00	3,00 - 3,01	100,2	2,98-3,02-3,00	100

On peut tirer un certain nombre de conclusions :

- La récupération du fluor n'est totale que si la microdiffusion est effectuée à une température supérieure à la température ambiante. Entre 5 et 10 μg la quantité qui ne diffuse pas à la température ambiante peut être négligée. Par contre pour des quantités égales ou inférieures à 5 μg il faut chauffer.

- De plus lorsque l'échantillon est peu soluble (cas de l'émail des dents) l'élévation de température facilite sa dissolution.

- L'agitation n'améliore pas sensiblement le rendement (observation déjà faite par CONWAY).

On peut décrire ainsi la conduite de l'opération :

- On introduit dans le compartiment central 0,5 - 1 cm^3 de soude généralement 1 N - 3 N et une goutte d'alcool. En effet, les solutions de soude mouillant mal les polymères utilisés pour réaliser les cellules, l'alcool diminue la tension superficielle et permet le mouillage et l'obtention d'une plus grande surface d'étalement.

- L'échantillon est disposé dans le compartiment circulaire intérieur.

- Le réactif de libération de HF (solution concentrée de H_2SO_4 , HClO_4) est introduit dans la gorge circulaire extérieure et dans l'anneau intermédiaire.

- On ferme, on agite et on laisse réagir à la température choisie, pendant 16 à 20 heures.

Après l'opération, on ajoute de l'eau distillée dans le compartiment central, on le prélève avec une pipette. On le rince plusieurs fois avec de l'eau distillée. On procède ensuite au dosage proprement dit.

Cette méthode a été et est encore très utilisée (97.98.99.100.101.102.103.104.105.106.107.108.109).

On peut reprocher à cette méthode la longueur du temps de diffusion. Une amélioration spectaculaire a surgi d'une observation accidentelle.

VII. 2. 3. 2. - Microdiffusion en présence d'Hexamethyldisiloxane
(H.M.D.S.)

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'on assurait l'étanchéité entre le couvercle et la cellule elle-même par un fluide visqueux. L'apparition sur le marché des graisses de silicones donnèrent l'idée à certains chercheurs de les utiliser pour assurer le joint d'étanchéité.

On s'aperçut bientôt que leur utilisation conduisait à de bien meilleurs résultats. Si on remplaçait la graisse de silicone par une graisse classique, la récupération était moins complète. Il fallait admettre que les graisses de silicone jouaient un autre rôle que celui d'un simple joint.

En outre, lorsqu'on plaçait un peu de graisse siliconée au milieu du couvercle, sur la face intérieure, la diffusion de HF dans le compartiment central était grandement améliorée.

Il est évident que, placé en ce lieu, la graisse de silicone n'agissait plus comme joint d'étanchéité mais agissait d'une autre façon dans le processus de diffusion.

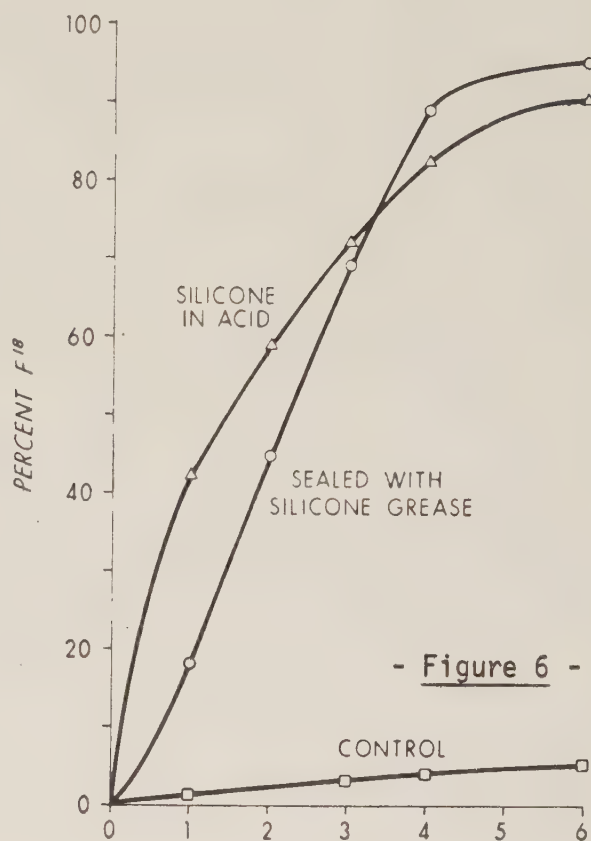
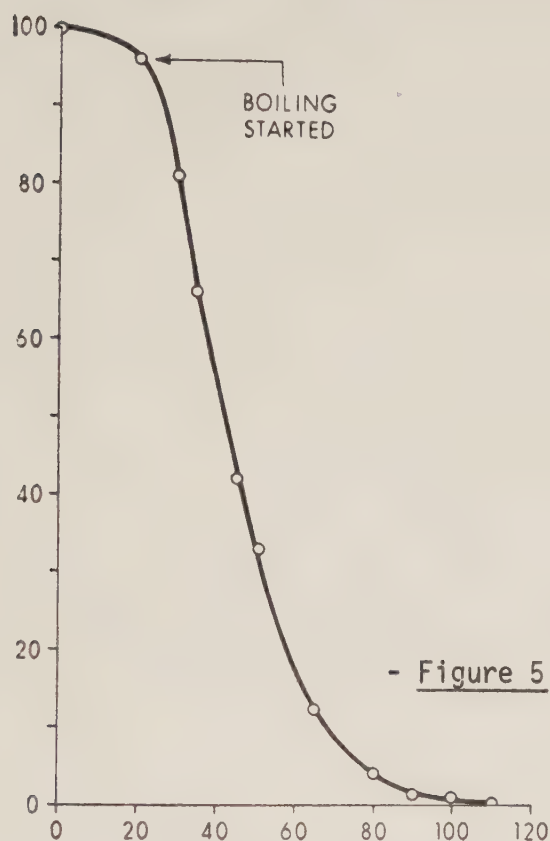
C'est pour élucider l'action des silicones que R. TAVES (110) entreprit l'étude suivante que nous résumons brièvement.

Il sature une solution d'acide chlorhydrique 6N avec une huile de silicone et il ajoute un peu de fluorure marqué à ^{18}F . Il porte à l'ébullition et mesure en fonction du temps, la quantité de fluorure restant. Il constate qu'après deux heures d'ébullition, il ne reste pratiquement plus de fluorure dans l'acide chlorhydrique. Or, en l'absence de graisse de silicone, l'acide fluorhydrique distille moins vite que HCl et se concentre dans le résidu.

La figure (5) représente le temps d'ébullition nécessaire pour que la totalité du fluorure présent soit éliminée.

Celle de droite (figure 6) représente le pourcentage de récupération du fluorure en fonction du temps, par la méthode de microdiffusion, à partir d'une solution d'acide chlorhydrique saturée en graisse de silicone. La courbe inférieure illustre la récupération de HF, dans le cas

où le fluorure se trouve dans la solution d'acide chlorhydrique qui ne contient pas de graisse siliconée, et sans joint d'étanchéité entre le couvercle et la cellule de microdiffusion.



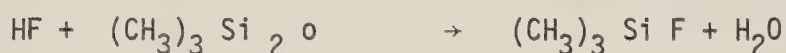
La plus à gauche représente la récupération de HF lorsque l'acide chlorhydrique contenant le fluorure est saturé en graisse de silicone, en absence de joint d'étanchéité.

Celle du milieu, représente le résultat obtenu lorsque la graisse de silicone est apportée sous forme de joint d'étanchéité, l'acide chlorhydrique ne contenant pas de silicone.

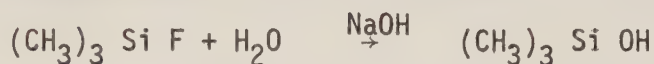
Tous ces essais ont été effectués à la température ambiante. On constate que la présence de silicone permet d'obtenir une récupération quantitative, en un temps relativement court, à la température ambiante.

Explication du rôle de la graisse de silicone

Les graisses de silicone sont dégradées par les acides forts. Le dérivé le plus simple est l'hexamethyldisiloxane $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$. C'est la raison pour laquelle on a utilisé ce dérivé. On admet que le HMDS accroît la vitesse de diffusion de HF par formation de triméthylfluoro-silane volatil.



Dans le piège central alcalin une réaction d'hydrolyse se produirait



Il se peut aussi que le HMDS reformé ou le silanol intermédiaire retourne dans le compartiment acide. On se trouverait alors devant un processus catalytique, qui paraît être confirmé par le fait que 800 n mole de H.M.D.S. permet la diffusion de 4.500 n.mole de HF en une heure.

Il semble à première vue que les explications précédentes ne seront pas satisfaisantes dans le cas où la graisse de silicone n'est pas ajoutée dans l'acide, mais joue le rôle de joint d'étanchéité. La graisse se trouve alors relativement loin du compartiment acide, mais il est certain que les graisses de silicone contiennent HMDS qui diffuse lentement vers le compartiment acide.

On peut donc utiliser dans le compartiment contenant l'échantillon fluoré, soit de l'acide chlorhydrique 6-7 N saturé par HMDS, ou de l'acide perchlorique à 72% saturé en HMDS. Dans ce dernier cas il faut prendre certaines précautions devant les risques d'explosion bien que le service spécialisé de I.C.I. signale qu'il n'existe pas de domaine explosif pour ces mélanges.

Il est évident qu'un peu de HMDS se fixe avec HF dans le compartiment central alcalin. Il fallait donc savoir si sa présence gênait les dosages ultérieurs. TUSL (111) a effectué une étude précise sur les interférences possibles de HMDS dans le dosage spectrophotométrique de F.

Il conclut qu'il n'existe aucune interférence et que l'emploi de HMDS est fortement conseillé (112.113.114).

VII.3.- METHODES DE DOSAGE DU FLUORURE

Les méthodes de dosages reposent sur la formation de fluorures insolubles, sur la formation de complexes fluorés, borofluorés, silico-fluorés stables. La quantité de fluorure contenue dans l'échantillon décide du choix entre gravimétrie, volumétrie, spectrophotométrie, fluorométrie, méthodes électrochimiques et radiochimiques.

De nombreux fluorures présentent une solubilité suffisamment faible pour permettre une précipitation quantitative : chlorofluorure de plomb, fluorure de calcium, complexes fluorés du zirconium. Ce dernier élément donne des complexes particulièrement stables avec l'ion fluorure. Parmi ces complexes, certains sont solubles, d'autres insolubles et les conditions expérimentales doivent être très reproductibles pour que la stoechiométrie du composé formé soit constante (115 à 120).

Hexafluoroaluminate de sodium :

On obtient un dérivé très peu soluble Na_3AlF_6 (121 à 135)

Hexafluoroferrate (III) de sodium :

Le dérivé insoluble obtenu est analogue à celui observé avec Al^{3+} de formule Na_3FeF_6 (136.137.138.139).

Fluorure de terres rares :

Le fluorure conduit à des dérivés insolubles avec Ca^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} (140.141.142.143).

Fluorure de Thorium :

C'est le dérivé du fluorure le plus utilisé pour les dosages. On peut faire appel à ce dérivé dans le domaine des microgrammes et des milligrammes

Nous verrons donc en premier lieu les méthodes volumétriques basées sur la précipitation du fluorure de Thorium.

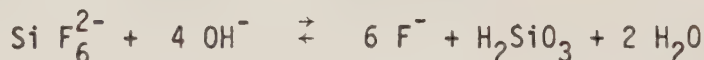
VII.3.1. Volumétrie du fluorure de Thorium

Généralités sur les conditions de précipitation

Le pH et la composition du milieu sont très importants pour obtenir des résultats reproductibles. L'hydrolyse facile de l'ion Th^{4+} impose, bien sûr, que le milieu soit très acide. La solution de thorium doit être étalonnée sur une solution étalon de fluorure dans les conditions expérimentales qui seront utilisées pour les dosages proprement dits. Il arrive fréquemment que la réaction ne soit pas stoechiométrique (144). On peut représenter l'influence de l'acidité par les équilibres suivants :



si nous considérons la présence éventuelle d'acide hexafluorosilicique :



(Ind) représente la forme ionique de l'indicateur

En plus de l'acidité, la force ionique joue un rôle important : solubilité de l'indicateur sous ses différentes formes, dissociation des différents complexes du fluorure.

Au début le pH était ajusté vers 3,0 par addition soit d'acide soit de base, et on opérait soit en milieu purement aqueux, soit en présence de 50% d'éthanol (145), mais l'addition de la solution de Thorium provoquait une augmentation régulière de l'acidité du milieu réactionnel.

A l'heure actuelle on préfère transformer la solution vers pH = 3,0 ou 3,4 avec un tampon au monochloracétate de sodium (146.147).

VII.3.2.- Précipitation en présence d'un indicateur coloré

Après avoir observé les conditions expérimentales imposées par les différents équilibres précédents, on ajoute une solution titrée de nitrate de thorium. Il est alors nécessaire de disposer d'un indicateur coloré qui permettra de mettre en évidence le moindre excès de Th^{4+} par rapport au point équivalent. Il faut en outre que cet indicateur ne se combine au Th^{4+} que lorsque la totalité du fluorure sera combinée au Th^{4+} . Il faut aussi une variation de couleur au moment du point équivalent. Il existe plusieurs indicateurs qui remplissent ces conditions. Les meilleurs, dans l'ordre décroissant de leur efficacité, sont les suivants (148) :

- Sulfonate de purpurine, rouge d'alizarine S, Eriochrome Cyanine R, 2.3 dicyanoquinizarine et le chrome Azurol S.

Deux indicateurs plus récents ont donné des résultats très intéressants :

- le sel de sodium du 3-6 disulfonate de 2 (p.sulfophénylazo) 1,8 dihydroxynaphtalène représenté par S.P.A.D.N.S. (159.150)
- le morin (151) donne avec le thorium un complexe fluorescent qui permet de mettre en évidence le point équivalent.

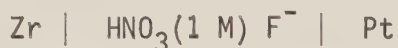
Mais quel que soit l'indicateur utilisé, le changement de coloration ou l'apparition de la fluorescence est très difficile à saisir. Cette difficulté est signalée et reconnue par tous les expérimentateurs. Il est bien connu aussi que le changement de couleur est observé par des expérimentateurs différents à des moments différents. Il est donc rigoureusement nécessaire que ce soit le même opérateur qui procède à l'étalonnage de la solution de thorium et aux dosages. C'est la raison pour laquelle on a cherché des méthodes qui permettaient d'éliminer les différences de perception de l'observateur et on a bien entendu fait appel au spectrophotomètre dont la réponse aux changements de coloration n'était pas soumise aux variations de réponse de l'oeil humain (152.153.154.155). Mais des études très rigoureuses (156) ont montré que la précision ainsi obtenue n'était pas supérieure à celle obtenue par l'observation visuelle. Il n'a pas encore été possible de trouver un indicateur permettant une précision meilleure.

VII.3.3.- Détection électrochimique

On a pallié les inconvénients du virage des indicateurs colorés par l'ampérométrie au moyen d'électrodes ou de systèmes oxydo-réducteurs appropriés.

VII.3.3.1.- Electrodes de Zirconium et d'aluminium

On constate que les piles :



permettent d'effectuer l'électrolyse interne. C'est-à-dire que si on court-circuite ces piles il y a débit de courant avec oxydation, respectivement de Al et Zr et réduction du proton sur l'électrode de platine. Toutes les autres conditions étant constantes, l'intensité de courant est pratiquement proportionnelle à la concentration en ions fluorures.

S. MEGREGIAN (157) n'a pas utilisé pleinement les possibilités de l'électrode de zirconium. Il a mis en évidence une relation linéaire entre l'intensité et la concentration en fluorure, mais il signale qu'en dessous de 2,5 mg de fluorure par litre, le courant devient indépendant de la teneur en fluorure.

Par contre il a remarqué qu'au moment où on atteignait cette concentration limite, le potentiel de l'électrode de zirconium variait brutalement. Il a utilisé cette remarque pour doser certains cations par F^- . Il serait possible de mieux utiliser l'électrode de Zr, bien que l'électrode d'aluminium que nous allons voir plus en détail donne pleinement satisfaction pour les dosages ampérométriques.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, une électrode d'aluminium plongée dans une solution tamponnée par l'acétate de sodium, contenant du fluorure donne, lorsqu'on la court-circuite à une électrode de platine, une intensité de courant proportionnelle à la concentration en fluorure. On peut donc suivre le dosage de F^- par le Thorium. Le fonctionnement de cette électrode a été expliquée par TREMILLON (158). On peut doser entre 1 et 10 μg dans un échantillon de 10 cm^3 (159.160). Cette méthode a été

utilisée pour doser les fluorures dans l'acide nitrique concentré (161). Une tentative a été faite pour déterminer en continu la teneur en fluorure des eaux potables mais elle d'un emploi très difficile et à l'heure actuelle une autre méthode est mieux adaptée à ce problème.

VII.3.3.2.- Systèmes oxydo-réducteurs employés comme indicateur de fin de réaction

Certains systèmes oxydo-réducteurs $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{6+}$ peuvent jouer le rôle d'indicateur de fin de réaction pour l'ampérométrie, ou pour la potentiométrie différentielle que nous verrons dans le chapitre réservé à l'électrode spécifique de F^- . Nous considérons les deux cas qui conduisent à des résultats intéressants :

- Le fer ferrique peut être réduit à une électrode de platine..Le complexe FeF_6^{3-} se réduit irréversiblement à un potentiel plus négatif.

Si on dispose d'une électrode de platine présentant un potentiel de 0,2 V par rapport à l'électrode au calomel à KCl saturé, on mesure le courant de diffusion commandé par la concentration en Fe^{3+} non complexé par F^- .

On plonge dans une solution contenant le fluorure, une électrode de platine ou de Palladium et une électrode de référence au calomel. On impose entre ces deux électrodes une différence de potentiel de 0,2 V, (l'électrode de platine étant positive). On ajoute du chlorure ferrique pour que la concentration soit de l'ordre de 10^{-5} M. On titre par une solution titrée de perchlorate de Thorium. Ce dernier se combine au F^- , qui dans la solution se trouvait sous forme de FeF_6^{3-} . Il en résulte que la concentration en Fe^{3+} libre augmente et le courant de diffusion aussi. Lorsqu'on atteint le point équivalent le courant reste constant. Le point équivalent correspond au point de rencontre des deux droites (163.164).

Une méthode semblable est basée sur le courant anodique correspondant à l'oxydation de $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$ (165).

Bien que ce type de détection soit plus reproductible et plus facile à déterminer que le changement de couleur d'un indicateur, la sensi-

bilité et la précision sont encore trop faibles pour qu'on puisse l'appliquer à la résolution des problèmes posés par le fluorure à l'état dentaire.

VII.3.4.- Méthodes spectrophotométriques

De nombreux cations qui se combinent à l'ion F^- donnent des complexes colorés avec certains réactifs organiques.

Si on forme un complexe coloré avec un réactif et un cation bien choisis et si on ajoute du fluorure, la quantité de complexe diminuera et l'intensité de couleur aussi. On peut alors effectuer des mesures d'absorbance. Ceci est à la base d'une série de méthode de dosages qui se différencient les unes des autres par le choix du réactif organique et par les conditions expérimentales. Nous étudierons les différentes méthodes importantes.

VII.3.4.1.- Jaune d'alizarine S (166 à 170)

Le zirconium et le jaune d'alizarine conduisent à une coloration rouge. Si on ajoute du fluorure l'intensité de la coloration diminue. On mesure l'absorbance à 520 nm. Il faut tracer la courbe d'étalonnage, mais la cinétique des réactions est lente, et les intensités de coloration finale faibles. Le temps de développement de la coloration est long (au moins une heure).

Plusieurs auteurs ont cherché à éliminer les points faibles signalés, en modifiant le rapport alizarine-zirconium. On accélère la cinétique et la sensibilité. On peut travailler entre 0-1,3 p.p.m. On améliore encore un peu le procédé : on extrait l'alizarine libérée par les fluorures. L'alizarine libre est jaune. Après extraction on mesure l'absorbance à 430 nm correspondant au maximum d'absorption du jaune d'alizarine.

De toutes façons le complexe alizarine-zirconium est instable. Il faut travailler en comparant la mesure sur la solution inconnue, à deux mesures sur solutions étalons qui encadrent le résultat cherché.

VII.3.4.2.- Eriochrome Cyanine R (171 à 175)

La cinétique de cette réaction est beaucoup plus rapide et le complexe entre Zr et E.C.R. assez stable. La décoloration par les fluorures est immédiate. La loi de BEER est obéie jusqu'à 1,4 p.p.m. et d'autres rapports entre les concentrations de Zr et E.C.R. permettent de couvrir une gamme jusqu'à 3 p.p.m. Bien entendu les sulfates gênent, mais on peut les éliminer par BaCl_2 .

Cette méthode a été appliquée également en substituant l'aluminium au zirconium. Ce cation donne aussi une laque avec E.C.R., mais la cinétique est lente, le pH critique et on ne diminue pas les interférences.

VII.3.4.3.- Hematoxyline (176)

L'hematoxyline donne avec Al^{3+} un complexe rouge. L'addition de fluorure conduit à la formation de AlF_6^{3-} et une partie de l'hematoxyline est ainsi libérée. La solution d'hematoxyline est instable, la cinétique est lente ; il faut attendre au moins deux heures.

VII.3.4.4.- Disulfonate 3.6. (p.sulfophenyl Azo 2) dihydroxy 1.8. naphthalène S.P.A.D.N.S. (177)

Ce composé donne une laque colorée avec Zr. L'addition de fluorure se traduit par une diminution de l'intensité de coloration. Les réactifs sont stables, la cinétique rapide, la sensibilité est grande. On peut lire directement l'absorbance sur un spectrophotomètre à filtre. Elle suit la loi de BEER mais généralement on travaille de la façon suivante :

- on mesure l'absorbance sur un échantillon ne contenant pas de fluorure soit A_0
- on effectue une mesure sur une solution de titre connu , contenant 1 mg par litre de fluorure, soit A_1
- on détermine l'absorbance A_x de l'échantillon inconnu.

On a

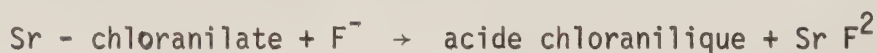
$$X(\text{mg par litre}) = \frac{A_0 - A_x}{A_0 - A_1}$$

Il n'est plus nécessaire de tracer la courbe d'étalonnage, de maintenir la température constante. On compense aussi le vieillissement du réactif.

Il est évident que ce mode de calcul n'est applicable que dans la domaine où la linéarité entre l'absorbance et la concentration est vérifiée.

VII.3.4.5.- Acide chloranilique (Dichloro 2,5 dihydroxy 3,6 p. benzoquinone (178.179)

L'acide chloranilique donne des complexes avec des cations. Il faut choisir un cation qui donne un complexe très stable ou un complexe très peu soluble avec F^- . C'est en particulier le cas du strontium. Le dosage est basé sur l'équilibre suivant :



On dose l'acide chloranilique dans l'ultraviolet à 332 nm. Il serait possible de doser l'acide chloranilique dans le domaine visible, car il est rouge, mais l'absorptivité molaire dans l'ultraviolet est toutefois supérieure à celle observée dans le visible. On améliore ainsi la sensibilité. La limite de sensibilité est assez élevée (5 p.p.m. environ), mais la méthode est assez sûre.

VII.3.4.6.- Réactifs divers

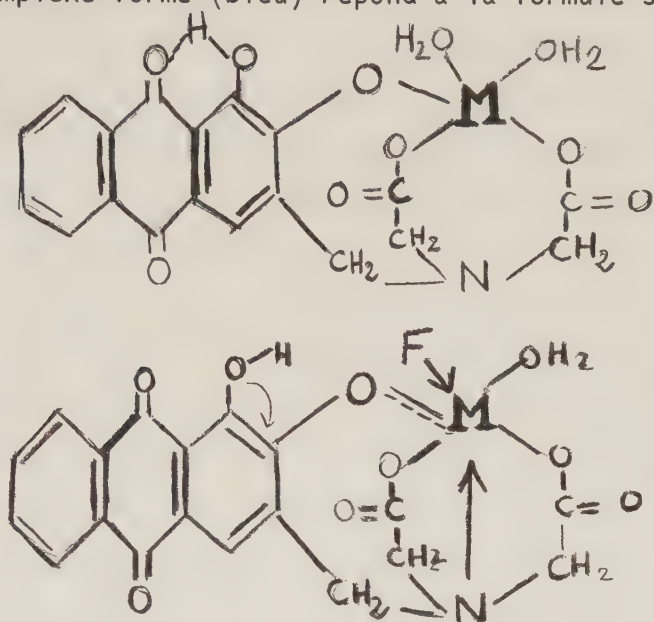
On a aussi utilisé une base de SCHIFF obtenue en faisant réagir sur l'aldéhyde salicylique, le disulfonate 3,6 amino 1 naphтол 8. On effectue la mesure d'absorbance à 450 nm. (180)

Certains auteurs ont fait appel au complexe du Thorium et de la phenylfluorone (trihydroxy 2,6,7 phenylisoxanthene 9 one 3). On effectue les mesures d'absorbance à 530 nm (181).

VII.3.4.7.- Formation de complexes ternaires

L'acide dihydroxy 1,2 anthraquinone ylméthylamine 3,NN diacétique donne des complexes chélates avec divers cations (La, Ce, Pr, Sm, Y, Gd, Dg, Er, Yb, Pr). Les chélates sont généralement rouges mais seuls ceux de

La, Ce, Pr donnent des complexes ternaires avec F^- . Ces complexes ternaires sont généralement bleus. Si on ajoute du fluorure, il se forme un complexe ternaire, en déplaçant une molécule d'eau fixée sur le métal. Le complexe formé (bleu) répond à la formule suivante :



Il se forme une double liaison partielle entre M et l'oxygène. Le développement de la coloration est immédiat et on stabilise le complexe dans l'acétone. L'influence de la température est faible. La mesure d'absorbance est effectuée à 622 nm.

La relation entre l'absorbance et la concentration est linéaire entre 0 et 6 p.p.m. de fluorure, (182.183.184.185).

VII.3.5.- Conclusions sur les méthodes volumétriques et spectrophotométriques

Bien que certaines références se rapportant à ces deux classes de méthodes soient relativement récentes, il faut bien dire que toutes celles que nous avons vues peuvent être classées comme méthodes anciennes. L'importance des références bibliographiques prouve qu'elles ne donnaient pas satisfaction et de nombreux auteurs ont apporté des modifications, soit pour éliminer des interférences, améliorer la fiabilité, la sensibilité, la précision.

Les méthodes volumétriques basées sur la précipitation de fluorure de Thorium permettent de travailler sur des échantillons contenant quelques milligrammes de fluorures. Si on pense que la teneur optimale en fluorure est de l'ordre de 1 mg par litre, on constate facilement que nous nous trouvons à la sensibilité limite de la méthode. D'autre part la stoechiométrie du produit obtenu est variable. Elle dépend énormément de l'acidité, de la force ionique et de la concentration en fluorure dans l'échantillon. Il existe aussi de nombreuses interférences, phosphates, sulfates, arsenates, sulfites.

Les méthodes spectrophotométriques nécessitent une très grande reproductibilité dans les conditions expérimentales. Même dans les meilleurs cas la stabilité des réactifs n'est pas satisfaisante. Il faut toujours, quel que soit le réactif utilisé, laisser la couleur se développer un temps donné, et qui doit ensuite être respecté.

La linéarité entre l'absorbance et la concentration n'est observée que dans un domaine très restreint de concentrations.

Les interférences sont encore plus nombreuses que dans les méthodes volumétriques de précipitation. En effet les anions déjà cités sont à proscrire, mais en plus certains cations, Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} .

En outre il faut un opérateur parfaitement entraîné, car le "tour de main" tient, dans ce cas, une place prépondérante. Il faut qu'il effectue du travail en série car ces méthodes ne souffrent pas le manque d'expérience.

VII.3.6.- Electrode sélective à membrane de LaF_3

C'est avec cette électrode que nous entrons dans une ère nouvelle pour le dosage du fluorure. Les difficultés rencontrées dans les autres méthodes s'évanouissent presque toutes avec ce nouveau dispositif.

VII.3.6.1.- Electrode à membrane de verre (186)

L'électrode en verre est connue depuis longtemps pour déterminer la concentration en ions hydrogène, mais il a été nécessaire de mettre au

point des verres de composition spéciale, car à des pH élevés, elles répondaient à la concentration des ions sodium ce qui constituait une erreur pour la mesure du pH. Cette erreur a conduit à réaliser des verres qui répondaient à la concentration de certains cations comme K^+ , Cr^{2+} par exemple.

Dans une électrode en verre la couche de verre hydratée contient des sites anioniques sur lesquels peuvent se fixer des cations d'une façon telle que le rapport charges/encombrement soit convenable. Cette couche de verre hydratée joue le rôle d'échangeur d'ions. Si le verre est en contact avec une solution contenant du sodium, on a :



Les charges électriques se trouvent :

- à l'interface solution - couche hydratée
- dans la couche hydratée où elles arrivent par diffusion.

Il n'a pas encore été possible d'expliquer le mécanisme qui assure le transport des charges au travers de la membrane de verre. On estime à l'heure actuelle que les cations de faible charge, présents dans le verre sont responsables du transport de charge. Chaque porteur se déplacerait de quelques diamètres atomiques et passerait son énergie à un autre porteur.

Dans une électrode en verre ce sont les sites anioniques qui sont responsables du phénomène. S'il est possible de réaliser une membrane possédant des sites actifs cationiques, elle répondra alors aux anions. Or une membrane de verre ne peut présenter que des sites actifs anioniques. Il faut donc réaliser des membranes entièrement nouvelles.

VII.3.6.2. - Electrodes à membrane de LaF_3

Le principe repose sur la réalisation d'une membrane contenant un sel peu soluble de l'anion à étudier. On peut par exemple disperser LaF_3 (insoluble) dans une matrice, par exemple en caoutchouc aux silicones. Bien sûr, il faut que les cristaux du sel utilisé présentent des sites actifs cationiques. Les conditions de cristallisation sont donc

très importantes, de même que le rapport pondéral entre la matrice et le sel. Il faut que les cristaux soient en contact pour faciliter le transport de charges. Un rapport de 50% semble donner satisfaction. On a réalisé de telles électrodes (187). Elles répondaient en effet à la concentration des ions fluorures, mais le domaine de linéarité n'était observé que dans le domaine 10^{-2} - 10^{-4} N, ce qui était nettement insuffisant.

Le domaine a été considérablement élargi en utilisant une membrane constituée par un monocristal de LaF_3 NdF_3 ou P_2F_3 . Ces fluorures de terres rares présentent une bonne conductibilité électrique qui peut encore être améliorée par doppage avec des ions Eu^{2+} .

On taille un cristal de 1 cm de diamètre et d'une épaisseur de 1 à 2 mm et on le soude à l'extrémité d'un tube en chlorure de polyvinyle. Ce tube est rempli d'une solution 0,1 M en NaF et 0,1 M en KCl dans laquelle plonge une électrode de référence Ag/AgCl qui assure le contact électrique. C'est cet ensemble qui constitue l'électrode sélective des ions F^- .

On couple cette électrode avec une électrode de référence extérieure. Le potentiel de la cellule ainsi réalisée est donné par la loi de NERNST

$$E = \alpha - \frac{RT}{F} \ln (\text{F}^-)$$

$$E = \alpha = \frac{2,303 RT}{F} \log (\text{F}^-)$$

La valeur du coefficient α dépend :

- de l'électrode de référence interne (on peut en effet prendre une autre électrode que Ag/AgCl)
- de l'électrode de référence externe
- de la composition de la solution interne

Le potentiel de l'électrode est déterminé par l'activité et non pas la concentration en ions F^- . Pour que l'activité varie linéairement avec la concentration dans tout le domaine utilisable il faut que le coefficient d'activité de l'ion F^- reste constant donc que la force ionique reste constante.

L'électrode répond à l'activité des ions fluorures libres et ceux qui sont masqués sous forme de FeF_6^{3-} , AlF_6^{3-} ne sont pas détectables. Il faut donc éventuellement les libérer de ces complexes. La seule interférence des anions est celle des ions hydroxydes OH^- et il est facile de pallier cet inconvénient. Les réalisateurs de cette électrode (188) conseillent l'utilisation d'une solution tampon dont le rôle est triple :

- ajustement de la force ionique
- le pH est ainsi fixé à une valeur telle que l'interférence des ions OH^- disparaisse.
- décomposition des fluorures complexes de Al^{3+} et Fe^{3+} ce qui élimine l'interférence correspondante.

Cette solution est désignée par T.I.S.A.B. (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). On prépare cette solution de la façon suivante :

- 57 cm^3 d'acide acétique glacial
- 58 g de chlorure de sodium
- 0,30 g. de citrate de sodium

sont dissous dans 500 cm^3 d'eau. On neutralise par la soude jusqu'à pH compris entre 5,0 et 5,5. On dilue à un litre.

La réponse de l'électrode a été étudiée dans des solutions de NaF pures, et en présence de T.I.S.A.B. Dans ce dernier cas, une déviation par rapport à la loi de NERNST apparaît à des concentrations plus fortes que sur les solutions pures : ce qui signifie que vers les faibles concentrations la linéarité disparaît plus rapidement en présence de T.I.S.A.B.

On avait pensé à une interférence des ions chlorures, mais des études approfondies (189.190) ont montré qu'il n'existait aucune interférence des chlorures.

On peut déterminer directement la teneur en F^- , par mesure du potentiel de la pile :

Electrode de LaF_3 / Solution tampon F^- / E.R.
après étalonnage. Mais il ne faut pas oublier que le potentiel permet d'obtenir le logarithme de l'activité en F^- , et il est difficile d'avoir plus de

deux décimales sûres sur la valeur de ce logarithme, ce qui se traduit par une incertitude importante sur la valeur exacte. On s'en contente pour la mesure du pH.

Mais l'électrode sélective convient très bien pour suivre la disparition des ions F^- au cours d'un dosage et on peut obtenir des résultats particulièrement précis dans le domaine des très faibles quantités.

VII.3.6.- Dosages potentiométriques suivis à l'aide de l'électrode sélective

L'électrode sélective permet à tout instant de suivre l'activité de l'ion fluorure dans une solution. On peut donc suivre la précipitation. Différents agents précipitants ont été employés :

- Précipitation du fluorure par le thorium
- Précipitation du fluorure par le Lanthane
- Précipitation du fluorure par le sulfate de tetraphényl antimoine $[(C_6H_5)_4 Sb]_2 SO_4$
- Précipitation du fluorure par le calcium

Dans ce dernier cas la solubilité du fluorure de calcium dans l'eau est trop élevée et il faut travailler en milieu hydroalcoolique (70% d'éthanol) (191).

On peut, bien entendu, travailler en potentiométrie classique mais il est à signaler que le point équivalent ne correspond pas au point d'inflexion de la courbe en S. Il faut prédéterminer le point équivalent en travaillant sur une solution de concentration connue en fluorure. Cet écart a été observé lorsque les dosages sont effectués en présence d'ions acétate dans les solutions. On explique ce phénomène par l'étude de la structure de LaF_3 . C'est une structure en couches de LaF_2^+ entre lesquelles se disposent des ions F^- . Elle est analogue à celle de LaO^+ et BiO^+ . On a démontré que les anions des acides carboxyliques pouvaient s'insérer entre les couches et on pense qu'il en va de même avec LaF_3 .

Les groupements méthyles des acides carboxyliques ainsi fixés rendent plus difficile l'échange des ions F^- entre le cristal et la solution et la réponse de l'électrode correspond après le point équivalent, à une concentration en ions fluorures supérieure à la valeur réelle. Bien que ce point soit passé relativement inaperçu, il est conseillé d'effectuer les dosages en absence d'ions carboxylate donc d'acétate.

VII.3.6.1.- Evaluation du point équivalent (192, 193, 194)

D'après ce que nous venons de voir, en absence d'anions dérivés d'acide carboxylique, le point équivalent du dosage correspond au point d'inflexion de la courbe. Ce point est toujours difficile à localiser sur la courbe en S. GRAN a mis au point une méthode de localisation du point équivalent qui permet d'obtenir une meilleure définition.

Considérons une électrode sélective, couplée à une électrode de référence plongeant dans une solution contenant une quantité inconnue de fluorure. Au moyen d'une solution titrée de fluorure de sodium on ajoute des quantités croissantes. A chaque instant le potentiel est donné par :

$$E = E^{\circ} - \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{(C_o V_o + CV)}{V_o + V} - \frac{2,3 RT}{F} \log \gamma + E_j$$

C_o, V_o Concentration et volume de l'échantillon

C, V Concentration et volume de la solution titrée ajoutée

γ Coefficient d'activité de l'ion fluorure

E_j Potentiel de jonction liquide

si on maintient la force ionique constante γ et E_j restent constants.

L'équation précédente donne :

$$\log \frac{(C_o V_o + CV) \gamma}{(V_o + V)} = - \frac{F}{2,3 RT} (E - E^{\circ} - E_j)$$

$$\frac{(C_o V_o + CV) \gamma}{(V_o + V)} = 10^{-\frac{F}{2,3 RT} E} = 10^{-\frac{F}{2,3 RT} E^{\circ}} \cdot 10^{-\frac{F}{2,3 RT} E_j}$$

$$(V_0 + V) 10^{-E \frac{F}{2,3RT}} = (C_0 V_0 + CV) \gamma \cdot 10^{-(E^\circ + E_j) \frac{F}{2,3RT}}$$

Dans le membre droit de l'équation la variable est V puisque nous avons vu que γ et E_j restent constants. E° est le potentiel normal standard donc constant. C_0 , V_0 sont respectivement le volume et la concentration en fluorure de l'échantillon, C est le titre de la solution étalon de fluorure de sodium.

On porte $(V_0 + V) 10^{-E \frac{F}{2,3RT}}$ en fonction de V, volume de la solution étalon ajouté. On obtient une droite. Cette droite coupe l'axe des x lorsque :

$$(C_0 V_0 + CV) = 0$$

soit pour une valeur V_0 de V

c'est-à-dire lorsque

$$C_0 V_0 = - C V_e$$

On a alors

$$C_0 = \left| C \frac{V_e}{V_0} \right|$$

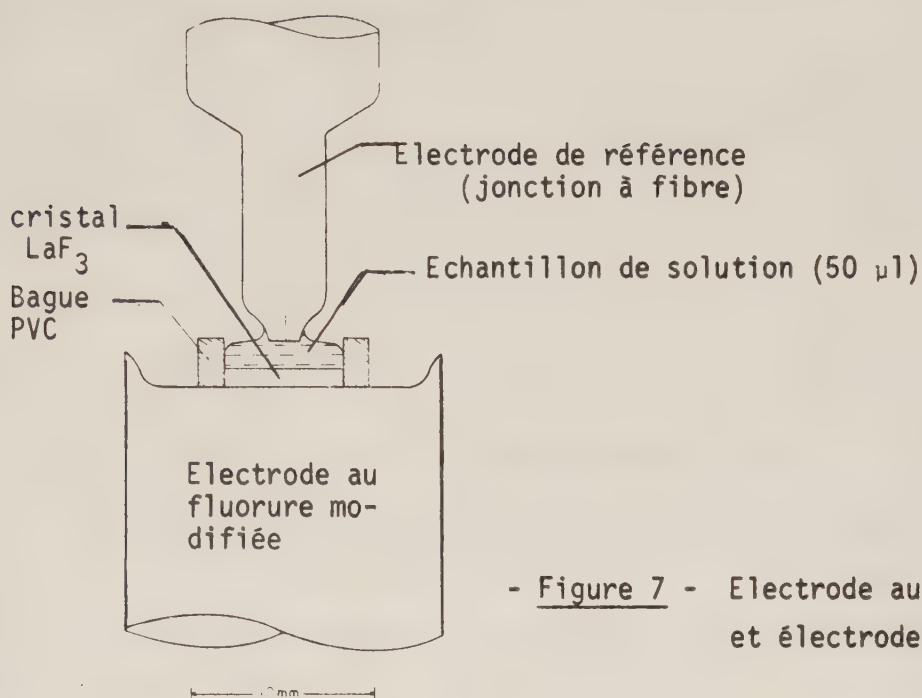
où $\left| C \frac{V_e}{V_0} \right|$ représente la valeur absolue.

Cette méthode est rapide, précise et peut être appliquée toutes les fois que l'électrode utilisée pour le dosage potentiométrique donne un potentiel qui dépend linéairement du cologarithme de l'activité. C'est le cas de l'électrode spécifique du fluorure.

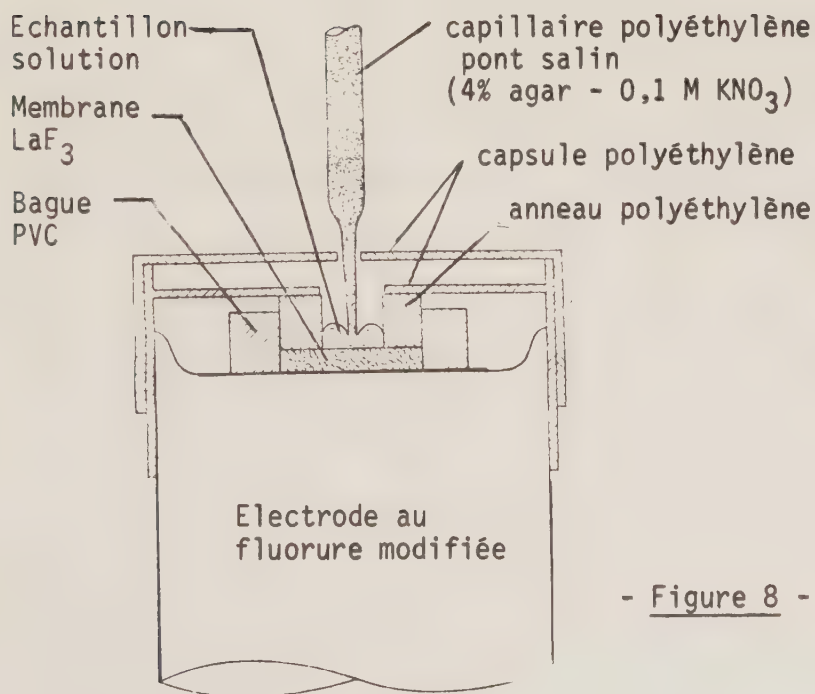
VII.3.6.2.- Potentiométrie différentielle et microélectrode (195.196)

Il existe une microélectrode permettant de travailler sur des échantillons de 50 microlitres. On adapte sur le cristal une microcellule en polychlorure de vinyle. L'électrode fonctionne "tête en bas". Lorsqu'on renverse l'électrode il se peut que le liquide interne de remplissage ne soit plus en contact avec le cristal lorsque celui-ci se trouve en haut. Pour pallier cet inconvénient, on injecte, au-dessus de la solution interne, un gel d'Agar Agar qui interdit tout déplacement de liquide interne,

quelle que soit la position de l'électrode.



- Figure 7 - Electrode au fluorure modifiée et électrode de référence

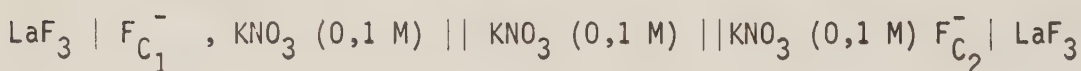


- Figure 8 - Détails de la microcellule 10 µl.

on l'utilise alors pour faire de la potentiométrie différentielle (Linear null point potentiometry).

Le principe en est le suivant : si deux électrodes indicatrices d'ions fluorures plongent chacune dans des solutions dont la concentration en F^- et la force ionique sont identiques, la différence de potentiel entre elles est nulle au potentiel de jonction liquide près.

La pile peut être schématisée par :



C_1 est par exemple la concentration inconnue

C_2 est la concentration réalisée dans la deuxième demi-cellule par une solution titrée de NaF

D'une façon générale le potentiel d'une telle cellule est donné par :

$$E = \Delta E - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} + E_j$$

La différence ΔE peut provenir du fait que les deux électrodes indicatrices ne sont pas rigoureusement identiques. La somme $\Delta E + E_j$ peut être déterminée expérimentalement en plongeant les deux électrodes dans deux solutions rigoureusement identiques. Soit $(\Delta E + E_j) = S$.

On introduit l'échantillon inconnu dans la microélectrode, et dans l'autre demi-cellule on ajoute des volumes connus d'une solution titrée de NaF. Après chaque addition on lit la différence de potentiel et on la corrige de la valeur S .

On porte le potentiel ainsi corrigé en fonction du cologarithme de la concentration en ions F^- dans la demi-cellule de référence. Ce potentiel corrigé s'annule lorsque la concentration dans la demi-cellule de référence est égale à celle de l'échantillon inconnu. Cette méthode est très sensible et très précise dans le domaine des faibles concentrations.

Ces différentes méthodes ont été largement utilisées pour le dosage de l'ion fluorure dans les eaux, l'air, les composés organiques,

les échantillons biologiques, les plantes, les dentifrices, la salive humaine (197.198.199.200.201).

VII.3.7.- Méthodes Radiochimiques

Le fluor peut être dosé par méthodes radiochimiques

VII.3.7.1.- Radioisotopes du fluor

Il existe cinq isotopes du fluor, dont un stable ^{19}F et quatre radioisotopes de courte période et de nombre de masse 17, 18, 20, 21.

Isotopes du fluor

Nucléides	Mode de décroissance	Période
^{17}F	β^+ 1,74 MeV	66 s
^{18}F	β^+ 0,64 MeV	109,8 minutes
^{20}F	β^- 5,41 MeV	11 s
	γ 1,63 MeV	
^{21}F	β^- 5,4 MeV ; 4,0 MeV	4,4 s
	γ 0,34 MeV ; 1,38 MeV	

VII.3.7.2.- Méthodes par activation

VII.3.7.2.1.- Activation par les neutrons :

Le fluor soumis aux neutrons peut subir les réactions nucléaires suivantes : $^{19}\text{F} (n, \gamma) ^{20}\text{F}$ avec des neutrons thermiques

$^{19}\text{F} (n, 2n) ^{18}\text{F}$, $^{19}\text{F} (n, p) ^{19}\text{O}$ avec des neutrons rapides

$^{19}\text{F} (n, \alpha) ^{16}\text{N}$ avec des neutrons dont l'énergie est supérieure à 1 MeV

L'activation par les neutrons thermiques (210.211) après une heure d'irradiation dans un flux de neutrons de $(4,3 \cdot 10^{12} \text{ neutrons cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$

permet d'obtenir une limite de détection de 0,55 ppm.

On a ainsi dosé le fluor dans le sang, l'urine, le lait, l'eau de ville, l'eau pure.

La première application de cette méthode (212) utilisant un flux neutronique beaucoup plus faible était gênée par de nombreuses interférences (Na et les autres halogènes).

La réaction nucléaire (n, γ) a été particulièrement étudiée (213.214.215.216) et appliquée au dosage du fluor dans des échantillons biologiques jusqu'à des teneurs de 5 ppm.

Mais la méthode d'activation la plus utilisée est celle utilisant les neutrons rapides. On peut alors travailler soit sur la réaction $(n, 2n)$, (n, p) ou (n, α) . La première est la plus répandue (217.218.219). La sensibilité pour le fluor est de 10^{-6} à 10^{-7} g en absence d'interférences nucléaires. Cette méthode n'est pas applicable en présence d'hydrogène (l'eau en particulier).

La réaction $^{19}\text{F}(n, p)^{19}\text{O}$ présente de l'intérêt, lorsqu'on veut doser le fluor en présence d'oxygène, ce qui est le cas du dosage du fluorure dans les eaux. On peut doser 1 ppm avec une précision de 10% (220).

Les dosages du fluor dans les météorites, les minerais, ont été exécutés en travaillant sur la réaction (n, α) . Les auteurs travaillaient sur 50 à 100 ppm. de fluor (221.222.223.224.225.226.227)

VII.3.7.2.2.- Activation par les particules α

Cette méthode est peu utilisée et ne présente que quelque intérêt dans le cadre d'exploration lunaire et planétaire (228.229.230).

VII.3.2.3.- Activation par les Helions β (231)

Nous nous limiterons aux indications de limite de détection.

Limite de détection du fluor par activation aux Hélium 3

Réaction	Domaine d'énergie en MeV	Limite de détection en ppm
$^{19}\text{F}(\ ^3\text{He}, \alpha n) ^{17}\text{F}$	4,1 à 3,2	2,4
	9,5 à 9,1	2,4
$^{19}\text{F}(\ ^3\text{He}, \alpha) ^{18}\text{F}$	4,1 à 3,2	1,6
	9,5 à 9,1	0,07

VII.3.7.2.4.- Activation par les protons

La réaction induite sur le fluor est $^{19}\text{F}(\text{p}, \alpha)^{16}\text{O}$ et les noyaux de ^{16}O émettent des γ d'énergie 6,14 MeV (96%) et 7,12 MeV (4%). La courbe d'étalonnage est une droite entre 0 et 500 ppm. La méthode est assez spécifique du fluor mais la pénétration du rayonnement de protons est très faible et la méthode ne peut être appliquée que sur des échantillons très minces (232.233).

VII.3.7.2.5.- Activation par les rayons γ

L'activation photonucléaire constitue une technique intéressante pour le dosage des éléments légers. Le seuil énergétique de la réaction varie d'un élément à l'autre ce qui permet d'éliminer certaines interférences en choisissant l'énergie du rayonnement γ .

Pour le fluor, la réaction $^{19}\text{F}(\gamma, n) ^{18}\text{F}$ possède un seuil énergétique de 10,4 MeV. On peut donc utiliser un faisceau de rayons γ d'énergie supérieure.

On a ainsi dosé le fluor dans des huiles végétales (1 à 22 ppm) dans le thé (150 ppm), les dents (75 à 535 ppm). Les auteurs estiment que l'exactitude et la précision sont supérieures à celles obtenues par l'activation neutronique. Ils indiquent comme caractéristiques les résultats suivants : (234)

Huile végétale	$1,1 \pm 0,1$ ppm	Thé	150 ± 6 ppm
Dent	169 ± 7 ppm		

VII.3.7.3.- Méthodes indirectes

Dans ces méthodes on fait réagir le fluorure avec un réactif marqué au moyen d'un isotope radioactif.

Nous avons vu que les fluorures des lanthanides sont insolubles. On précipite le fluorure par une solution de nitrate de samarium marqué à l'Europium radioactif, émetteur de γ , de période 12,4 ans.

L'Europium est trop cher pour être utilisé dans la préparation de la solution titrée. On ne l'utilise que sous forme de traceur dans le samarium. On suit le dosage en mesurant l'émission γ de la solution surnageante. Cette émission devient importante lorsque le F^- a été totalement précipité. On met ainsi en évidence le point équivalent (235), mais les quantités dosées sont de l'ordre de 4 à 20 mg et la précision moyenne.

La présence de fluorure fait varier le taux d'extraction de ^{183}Hf par l'acide de trioctylphosphine dans l'hexane (236). La méthode est applicable entre 40 et 200 μg .

De même le fluorure augmente le taux d'extraction du tantale dans la di-isobutylcétone. On suit l'extraction par ^{182}Ta . La variation du taux d'extraction est linéaire entre 400 et 800 μg de fluorure (237)

On a préparé des solides contenant du Krypton.85 absorbé. La vitesse de départ du Krypton constitue une mesure de certaines réactions. Le "Kryptonate" de zinc peut jouer le rôle d'indicateur dans le dosage du fluorure par le Thorium. La vitesse de départ du Krypton augmente fortement après le point équivalent. On peut ainsi doser des solutions de fluorures 0,001 M ($1,9 \mu\text{g ml}^{-1}$) (238).

Il existe une autre technique mise au point pour le dosage du fluorure dans les dents lorsqu'on ne dispose que de très petits échantillons. Elle repose sur l'adsorption du fluorure à la surface du verre. On ajoute à la solution à doser une quantité de ^{18}F très petite et connue. On ajoute ensuite de l'acide nitrique en solution normale pour obtenir un $\text{pH} = 2$. Le mélange est disposé sur une surface de verre propre (une plaque de microscope convient très bien). Les ions fluorures sont adsorbés.

L'équilibre est atteint à 80% après deux ou trois minutes. Après quelques minutes on lave la plaque de verre pendant une minute à l'eau du robinet (pH = 6). A ce pH les produits adsorbés ne sont pas éliminés. La quantité de fluor adsorbée ne varie que très peu avec la concentration de la solution. Mais il y a compétition entre ^{18}F et ^{19}F adsorbés. Plus la solution sera concentrée en fluor normal, moins il y aura de fluor ^{18}F adsorbé. On travaille à partir de courbes d'étalonnage obtenues dans les mêmes conditions opératoires. On peut déterminer jusqu'à 10^{-9} g de fluorure (239.240).

VII.3.8.- Conclusions sur les méthodes radiochimiques

Nous les emprunterons à J.K. FOREMAN (241). "Les méthodes par activation n'offrent pas d'avantages pour la sensibilité sur les méthodes spectrophotométriques. Par contre elles nécessitent des traitements chimiques plus limités et dans certains cas ils peuvent être complètement éliminés.

La méthode non-radiométrique comparable est celle de l'électrode spécifique. Elle permet des mesures simples et rapides si le fluor est sous forme ionique".

Si on tient compte de l'équipement nécessaire aux méthodes radiochimiques, de la spécialisation du personnel, on constate que l'électrode sélective permet des déterminations aussi sensibles et précises, et une cadence de mesures supérieure à celles des méthodes radiochimiques.

VII.3.9 - Méthodes diverses

VII.3.9.1. - Diffractions des rayons X (242)

Les clichés de poudre ainsi que ceux de monocristaux présentent quelques fois un certain intérêt dans l'identification et l'estimation semi-quantitative des composés fluorés cristallisés. L'une des sources les plus abondantes pour les données cristallographiques sont les cartes de l'American Society for Testing Materials (A. S. T. M.).

Cette méthode ne présente, pour l'instant, qu'un intérêt mineur, pour le dosage des dérivés du fluor contenu dans les dents.

En effet, il faut d'une part que le composé fluoré soit cristallisé et déjà connu au point de vue de la diffraction des rayons X.

D'autre part la relation entre l'intensité d'une raie de diffraction et la concentration du composé correspondant dans l'échantillon dépend à la fois de l'effet de matrice et de son degré de cristallisation. Il n'existe que très rarement une relation linéaire entre la concentration du composé et l'intensité d'une raie de diffraction.

VII.3.9.2. - Fluorescence X (243)

A l'heure actuelle (résultats non publiés) différents essais de dosage du fluor par fluorescence X ont été tentés.

Jusqu'à présent, la précision obtenue est très inférieure à celle des méthodes classiques. Il faut ranger dans ce type les explorations à la microsonde qui ne peuvent donner qu'une cartographie des dérivés fluorés dans un échantillon, mais qui ne peuvent pas conduire à des résultats quantitatifs valables.

VII.3.9.3. - Méthodes cinétiques :

VII.3.9.3.1. - Estérase du foie (244)

Les auteurs ont modifié la méthode de LINDE (245) pour permettre le dosage de quelques nanogrammes de fluor. L'activité enzymatique était déterminée par dosage de l'acide butyrique à partir du butyrate d'éthyle. Les auteurs décrivent la préparation d'une suspension de l'enzyme dans l'acétone et définissent les conditions optimales pour l'inhibition de l'enzyme par les ions fluorure. La méthode a été appliquée au dosage du fluor dans l'émail dentaire et elle permet de travailler en présence de phosphate sans séparation. L'erreur est généralement de 4 à 5 %.

VII.3.9.3.2. - Oxydation de l'iodure par le perborate (246)

Les auteurs ont fait appel à l'action catalytique du zirconium dans l'oxydation de l'iodure par le perborate.

Or il est bien connu que le fluorure donne avec le

zirconium des complexes très stables qui diminuent l'action catalytique de ce dernier.

Ils ont ainsi pu déterminer des concentrations en fluorure comprises entre 19 et 190 nanogrammes dans 50 cm³ (soit 0,38 - 3,8 ppb) avec une déviation standard de $\pm 7,4$ ng.

De nombreux ions donnent des interférences et il est nécessaire de vérifier que leur concentration dans l'échantillon est inférieure au seuil d'interférence.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de résultats expérimentaux obtenus par Monsieur J.P. SANDINO dans le cadre de notre collaboration avec le centre de chimie Analytique de l'Université Claude Bernard à Lyon.

DOSAGE DE LA POUDRE DENTAIRE PAR MICRODIFFUSION (H.M.D.S.)

<u>N° échantillon</u> (prise d'essai 50 mg)	<u>Concentration en F^- (ppm)</u>
2	190
5	274
10	140
6	265
4	510
1	250

REPRODUCTIBILITE DE LA MICRODIFFUSION EN FONCTION DU TEMPS
SUR UN MEME ECHANTILLON (prise d'essai 50 mg)

<u>Temps de diffusion</u>	<u>[F] en ppm</u>
1 h	187
2 h	187
3 h	188
4 h	188

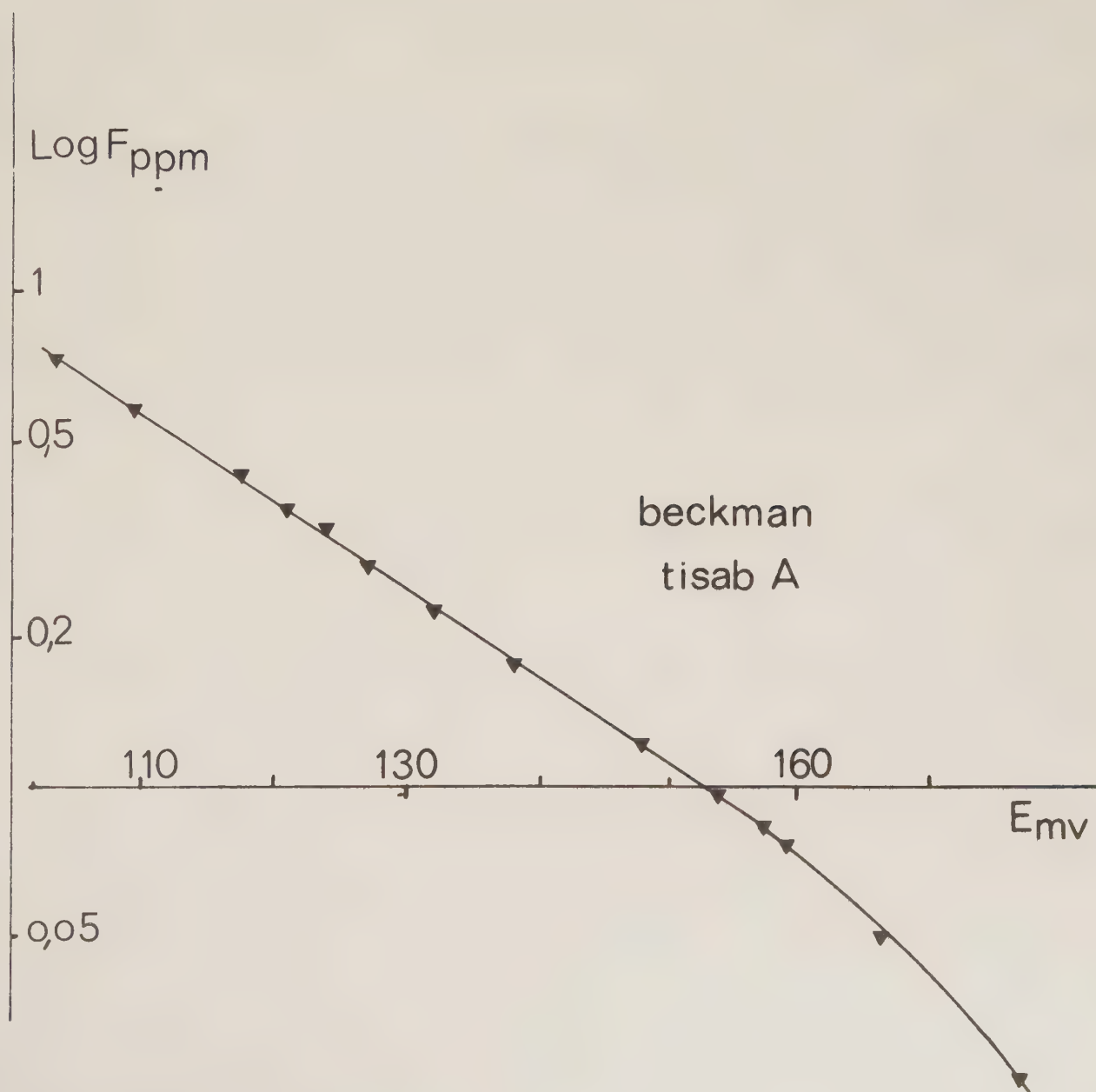
Dosage d'une poudre fluorée $\text{Ca F}_2 - \text{CaHPO}_4$ par microdiffusion
(H. M. D. S.)

<u>Quantité théorique de F^- introduite (en mg)</u>	<u>F^- trouvé</u>	<u>Erreur</u>
0,0166	0,0166	0 %
0,0209	0,0203	- 2,9 %
0,0272	0,0268	- 1,5 %
0,0136	0,0133	- 2,2 %
0,0478	0,0468	- 2 %
0,0685	0,0700	+ 2,2 %

DOSAGE DE LA TENEUR EN FLUOR DES EAUX DE DISTRIBUTION (dosage
effectué) à partir de la courbe d'étalonnage de l'électrode
spécifique.

Pont de Cheruy	0,10 mg/l
Tignieu	0,08 mg/l
Chavanoz	0,10 mg/l
Charvieu	0,05 mg/l
Villeurbanne	0,10 mg/l

COURBE D'ETALONNAGE DE L'ELECTRODE BECHMAN
TAMPON TISAB



CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude des conséquences de la présence naturelle de fluorures dans les eaux de boisson à un taux très voisin de un millionième, ou de la fluoration artificielle pour obtenir ce même taux, montre l'influence bénéfique de l'ion F^- sur la résistance de la dent à la carie.

Les difficultés pour généraliser en France comme dans de nombreux pays l'introduction artificielle de fluorures dans les réseaux de distribution d'eau ont amené les spécialistes à s'intéresser aux autres vecteurs (lait, sel, comprimés, bains de bouche, dentifrices, gels ou solutions topiques, etc...). Les travaux scientifiques qui peuvent permettre une approche correcte des nombreux problèmes posés (preuves d'efficacité, seuils d'efficacité et de toxicité) exigent en premier lieu que soient bien maîtrisées les techniques de dosage.

C'est pourquoi, dans notre désir de constituer une équipe de travail et de partir nous-même sur de bonnes bases, avons-nous donné à cette question une grande importance.

Dans une première partie, nous nous efforçons de faire le point des travaux sur le fluor et de voir les grandes directions dans lesquelles sont engagés les "fluorologues" de l'odonto-stomatologie.

Dans une deuxième partie consacrée aux différentes méthodes de dosage, nous abordons l'aspect plus chimique qu'odontologique de notre sujet, en espérant contribuer à une plus grande rigueur des investigations dans un domaine très important pour la santé dentaire.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - ANISWORTH N. Brit. Dent. Journal 1933, t.55, p.233
- 2 - MAC KAY Jl.Am. dent. Ass. 1933, t.20, p.1137
Jl. dental Research 1933, t.13 p.133
CARTIER A. et P. Actualités Od. Stom. 1948, n° 4 p.385
- 3 - DEAN H., ARNOLD F. et ELVOIR E. U.S. Publ. Health Rep. 1942, t.57 p.1155
- 4 - HELD A.J. P.O.S. Hygiène et prophylaxie Fluor n° 922
- 5 - GOGUEL S. Actualités Od. Stom. 1964, n° 66, p. 159
- 6 - ARNOLD F.A., LIKINS R.C., RUSTELL A.L., SCOTT D.B.
J.A.D.A., 1962, 65, 780
- 7 - AST D.B., SMITH D.J., WACKS B., CANTWELL K.T. J.A.D.A. 1956, 52, 314
- 8 - BLAYNEY J.R. J.A.D.A. 1960, 61: 76
- 9 - HILL J.N., BLAYNEY J.R., WOLF W. Dent. Progress. 1961, 1 : 95
- 10 - GULZOW, HINDERMAN, KRAFFT, MARGLIN, RITZEL, de ROCHE
S.S.O. 1968, vol.78 n° 12, 1195
- 11 - BILBY B.G. J. dent. Res. 1942, 22, 207
- 12 - WRZODEK G. Z.W.R. 1960, 61, 136
- 13 - KÖNIG K.G. S.S.O. 1967, vol.77 n° 6, 555
- 14 - SYRRIST A. Odont. Tidskr. 1949, 57, 447
- 15 - SYRRIST A. Odont. Revy 1956, 7, 386
- 16 - BAUD C.A., BUCHS M., LOBJOIE D.P. S.S.O. 1966, 76, n°7, 590
- 17 - BAUD C.A. et BANG S. Caries Res. 1970, 4 : 1-13
- 18 - BAUD C.A. et LOBJOIE D.P. Ann. Histo. ch. 1966, 11, 151
- 19 - RAULO J., JEAN R. et BOUCHIER G. Revue F^{se} d'Od. Sto. 1967, 11
- 20 - VELU M. Bull. Acad. Veter. Franc. 1931, 313
- 21 - PINET F., PINET A. La Presse Médicale 1964, 72 n° 20 : 1205
- 22 - BLACK G. et MAC KAY F. Dental Cosmos. 1916 t.53, p.129, 477, 781, 894
- 23 - HELD A.J. et HURNY Th. SSO, 1966, 76 n°7 , 607
- 24 - RAPAPORT I. Bull. Acad. Nat. Med. 1956, 140, 529
- 25 - RAPAPORT I. " " " 1959, 143, 367
- 26 - RAPAPORT I. Rev. Stomatologie (Paris) 1963, 64, 207
- 27 - BERRY W.T.C. Amer. J. ment. Defic. 1958, 62, 634
- 28 - HELD A.J. Revue F^{se} d'Od. Sto. 1955, 2, 871

- 29 - SCHMIDT H.J. D. Alfred HUTHIG Verlag 1967, Heidelberg 2° ed.
- 30 - GRØN P., Mc CANN H.G., BRUDEVOLD F. Archs. Oral. Biol. 1968, 13 203
- 31 - BRUDEVOLD F. AASENDEEN R., Mc CANN H.G.
et Mc CANN H.G. Caries Research 1969, 3, 119
- 32 - URBIC V., BRUDEVOLD F. Caries Research 1970, 4, 158
- 33 - MUHLER J.C., BIXLER D., STOCKEY G.K. JADA 1968, 76 : 558
- 34 - SHANNON I.L. Caries Research 1969, 3 : 339
- 35 - HARWOOD J.E. Water Research 1969 , 3 : 273
- 36 - TYLER J.E. Caries Research 1970, 4 : 23
- 37 - JENKINS G.N., EDGAR W.M., FERGUSON D.B. Arch. Oral. Biol. 1969, 14 : 105
- 38 - EDGAR W.M., JENKINS G.N., TATEVOSSIAN A. Brit. Dent. J. 1970, 3 : 129
- 39 - HALLSWORTH A.S., WEATHEROLL J.A. Caries Research 1969, 3 : 109
- 40 - CANDELI A. , SCAVIZZI F., MARCI F. Caries Research 1970, 4 : 69
- 41 - MARCI F., NEGRI P.L., STAFFOLANI L. Caries Research 1969, 3 : 281
- 42 - RIETHE P. WEINMANN K. Caries Research 1970, 4 : 63
- 43 - HELSER H., SCHMIDT H.F.M. Stoma. 1968, 21 : 91
- 44 - SCHMIDT H.F.M. Dtsch. Zahnärztl. Z. 1968, 23 : 148
- 45 - VAN HOUTE J., BACKER DIRKS O., de STOPPELAAR J.D., JANSEN H.M.
Caries Research, 1969, 3 : 178
- 46 - COX F.H., BACKER DIRKS O. Caries Research 1968, 2 : 69
- 47 - VON DER FEHR F.R. Caries Res. 1968, 2 : 57
- 48 - VON DER FEHR F.R. Caries Res. 1970, 4 : 269
- 49 - ERICSSON Y. Caries Res. 1969, 3 : 159
- 50 - ERICSSON Y., FORSMAN B. Caries Res. 1969, 3 : 290
- 51 - GERDIN P.O., TORELL P. Caries Res. 1969, 3 : 99
- 52 - HOLLENDER L., KOCH G. Odontologisk Revy 1969, 1 : 37
- 53 - KOCH G. Odontologisk Revy 1969, 3 : 323
- 54 - TOTH K. RMSO, 1968, 752
- 55 - RUZICKA J.A., MIKLAS L. Caries Res. 1968, 2 : 253
- 56 - HELD A.J., SPIRGI M. Bull. group. Int. Rech. Scient. Stomat., 1968
11, 539
- 57 - HELD A.J., SPIRGI M. Inf. dent. 1970, 25, 2733
- 58 - CIMASONI G. RMSO - 1969, 79 : 911
- 59 - POUEZAT J.A. RMSO, 1970, 80 : 661

- 60 - REGOLATI B., SCHAIT A., SCHMID R., MARTHALER T.M., MUHLEMANN H.R.
Helvética Odontologica Acta 1969, Vol. 13 : 59
- 61 - HOTZ P., MUHLEMANN H.R., SCHAIT A.
Helvetica Odontologica Acta 1970, Vol. 14 : 26
- 62 - REGOLATI B., MUHLEMANN H.R. Helvetica Odontologica Acta 1970
Vol. 14 : 37
- 63 - HASSEL T.M., GABATHULER H., MUHLEMANN H.R.
Helvetica Odontologica Acta, 1971, Vol. 15 : 29
- 64 - HASSEL T.M., GABATHULER H., MUHLEMANN H.R.
Helvetica Odontologica Acta, 1971, Vol. 15 : 36
- 65 - ZIEGELBECKER P. R.M.S.O. 1971, 81, 3 : 192 et 215
- 66 - MARTHALER Th. R.M.S.O. 1971, 81, 3 : 201
- 67 - WESPI H.J., BURGI W. Caries Research 1971, 5 : 89
- 68 - KELSO S., MATTHEWS J.M., KRAMER H.P. Anal. Chem. 1964, 36 : 577
- 69 - FLOYD, BROWNLEY, HOWLE J.C.W. Anal. Chem. 1960, 32 : 1330
- 70 - COURSIER J., SAULNIER J. Anal. Chimica Acta, 1956, 14 : 1962
- 71 - ARMSTRONG W., SINGER L. Anal. Chem. 1957, 29 : 310
- 72 - OFFERMANN Z. Angew. Chem. 1890, 3 : 615
- 73 - WÖHLER Pogg. Ann. 1839, 48 : 87
- 74 - WAGNER, ROSS Ind. Eng. Chem. 1917, 9 : 1116
- 75 - SHUE J. Assoc. Official Agr. Chem. 1931, 14 : 126
- 76 - CASARES Anales Soc. Espan. fis. chim. 1927, 27 : 141
- 77 - WILLARD Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1933, 5 : 7
- 78 - JARMASCH et ROTTGEN Z. Anorg. Chem. 1895, 9 : 267
- 79 - LOCZKA Z. Anal. Chem. 1910, 49 : 329
- 80 - WILLARD, WINTER Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1933, 5 : 7
- 81 - RINCK Bull. Soc. Chim. 1948 p. 319
- 82 - GILKEY, ROBS, HANSEN
- 83 - DAHLE
- 84 - BLAKE V.S. Bur. Min. Rep.^t Invest. 1963, 6314
- 85 - GRIMALDI F.S., INGRAM B., CUTTITA F. Anal. Chem. 1965, 27 : 919
- 86 - GWIRTSMANN J., MAVRODINEANU R., COE Anal. Chem. 1957, 29 : 887
- 87 - MA T.S., GWIRTSMANN J. Anal. Chem. 1957, 29 : 140
- 88 - SINGER L., ARMSTRONG W.D. Anal. Chem. 1959, 31 : 105

- 89 - ROWLEY R.J., GRIER J.G., PARSONS R.L. Anal. Chem. 1953, 25 : 1061
- 90 - SMITH O.C., PARKS T.D. Anal. Chem. 1955, 27 : 998
- 91 - WADE M.A., YAMAMURA S.S. Anal. Chem. 1965, 37 : 1276
- 92 - MAVRODINEANU R., GWIRTSMANN J. Contribution from Boyce Thompson
Institute, 1952-54, 17 : 480
- 93 - SINGER L. , ARMSTRONG W.D. Anal. Chem. 1954, 26 : 904
- 94 - CONWAY, BYRHE Biochemical Jl. 1933, 27 : 420
- 95 - OBRINK K.J. Biochemical Jl. 1955, 59 : 134
- 96 - WHITNEY H. WHARTON Anal. Chem. 1963, 35 : 406
- 97 - FRERE F.S. Microchem. J. 1962, 6 : 167
- 98 - HALL R.J. Analyst. 1960, 85 : 560
- 99 - ROWLEY R.J., FARRAH G.H. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1962, 23 : 314
- 100 - SINGER L. , ARMSTRONG W.D. J. Dental. Res. 1962, 41 : 910
- 101 - STEGEMAN H., JUNG G.F. Z. Physiol. Chem. 1959, 315 : 222
- 102 - WHARTON H.W. Anal. Chem. 1962, 34 : 1296
- 103 - HALL R.J. Analyst. 1963, 88 : 76
- 104 - GREENLAND L. Analytica Chimica Acta 1962, 27 : 386
- 105 - SINGER L., ARMSTRONG W.D. Analytical Biochemistry 1965, 10 : 495
- 106 - TAVES D.R. Nature, 1966, 211, 192
- 107 - NICHOLSON C.R., DAVIES Anal. Chem. 1966, 38
- 108 - THOMAS M.D., AMTOWER R.M. Journal of Air Pollution Control Association
1969, 19 : 439
- 109 - STUART J.L. Analyst. 1970, 95 : 1032
- 110 - TAVES D.R. Anal. Chem. 1968, 40 : 204
- 111 - TUSC Jan Anal. Chem. 1969, 41 : 352
- 112 - TAVES D.R. Talanta 1968, 15 : 969
- 113 - TAVES D.R. Talanta 1968, 15 : 1015
- 114 - HALL H.J. Talanta 1969, 16 : 169
- 115 - LUBYANSKAYA Znanodskaya Lab. 1956, 22, 921
- 116 - ELVING, HORTON, WILLARD Anal. Chem. of fluorine and fluorine containing
compound in J.H. SIMONS, Fluorine Chemistry
Academic Press, New-York, 1954, vol. II,
Chap. III, p. 117
- 117 - SAVCHENKO A.Y. J. Anal. Chem. USSR, 1955, 10, 343

- 118 - ZEPPELIN, FUCHS Angew. chem. 1952, 64, 223
- 119 - FICHERA G. Boll. Sedute accad. Gioenia sci. nat. Catania
1952, (4) 1, 559
- 120 - LUBYANSKAYA M.G. Zavodskaya Lab. 1956, 22, 921
- 121 - LONG S.A. Anal. Chem. 1954, 26, 1988
- 122 - MALONE H.E., HARRIS E.L. Wright aeronaut. develop. Center Rept.
WCLP - TN - 1954, 54, 235
- 123 - CHILTON , HORTON Anal. chem., 1955, 27, 842
- 124 - SCHLIEBS Z. Anal. Chem., 1956, 150, 322
- 125 - TEODOROVICH J. Anal. Chem. USSR, 1952, 7, 175
- 126 - TALIPOV, TEODOROVICH Zavodskaya Lab. 1949, 15, 529
- 127 - TEODOROVICH J. Anal. chem. USSR, 1952, 7, 175
- 128 - OVSEPYAN, EKIMYAN Izvest. Akad. Nauk. Armyan SSR, Fiz. Mat.
Estestven. i. Tekk. Nauki, 1955, 8, N°5, 41
- 129 - BELCHER österr. Chemiker. Ztg, 1954, 55, 158
- 130 - BELCHER, WILSON, New Methods in Anal. chem. Reinhold, New-York
1955, p.229
- 131 - ELVING, HORTON, WILLARD
Anal. Chem. of fluorine and fluorine containing compound in
J.H. SIMONS, Fluorine Chemistry, Academic Press, New-York,
1954, Vol.II, chap. III, p. 117
- 132 - FUNASAKA, KAWANE, HASHINO, Ind. chem. Sect., 1950, 53, 1326
- 133 - ELVING, HORTON, WILLARD
Anal. Chem. of fluorine and fluorine containing compound in
J.H. SIMONS, Fluorine Chemistry, Academic Press, New-York
1954, Vol. II, chap.III, p. 117
- 134 - FUNASAKA, KAWANE, KOJIMA Mem. Fac. Eng. kyoto Univ., 1956, 18, 418
- 135 - VINNIK, CHEPELEVETSKII Sookshcheniya. O Nauk. Issledovatel
Rabot. i. Növoi. Techn Nauk Inst. po Udobr. Insekofungisidam
1958, n° 10, 26, 45
- 136 - MIYAHARA, Botyu Kagaku, 1953, 18, 76
- 137 - TALIPOV, TEODOROVICH Zavodskaya Lab. 1949, 15, 529
- 138 - KADIC, REZAC Chem. Lysty, 1955, 49, 570

- 139 - ELVING, HORTON, WILLARD
Anal. Chem. of fluorine and fluorine containing compound
in J.H. SIMONS, Fluorine Chemistry, Academic Press;
New-York, 1954, vol.II, chap.III p. 117
- 140 - WALDO, ZIPF J. Lab. clin. Med. 1952, 40, 601
- 141 - DOWDAL, SINKINSON, SRETCH Analyst. 1955, 80, 491
- 142 - KUBOTA, SURAK Anal. chem. 1959, 31, 283
- 143 - MONAND Bull. Soc. Chim. France, 1956, 704
- 144 - WADHWANI J. Indian. Inst. Sci. 1952, 34, 123
- 145 - WAYMAN Anal. chem. 1956, 28, 865
- 146 - ROWLEY, GRIER, PARSONS Anal. Chem. 1953, 25, 1061
- 147 - SWEETSER Anal. Chem., 1956, 28, 1766
- 148 - WILLARD, HORTON Anal. Chem., 1950, 22, 1190
- 149 - BANERJEE Anal. Chim. Acta 1955, 13, 409
- 150 - FABRE, TRUHAUT, ROQUETTE Compt. Rend. 1955, 240, 226
- 151 - WILLARD, HORTON Anal. Chem. 1950, 22, 1194
- 152 - OLIVIER, GRISARD J.Am.Chem.Soc. 1952, 74, 2705
- 153 - GWIRTSMAN, MAVRODINEANU, COE, Anal. chem. 1957, 29, 887
- 154 - MAVRODINEANU, GWIRTSMAN Contribs Boyce Thompson Inst. 1955, 18, 181
- 155 - MOORE U.S. Atomic Energy Comm. Rept. 1944, A 1999
- 156 - HARDIN J. Assoc. Offic. Arg. chemists. 1953, 36, 273
- 157 - S. MEGREGIAN Anal. chem. 1957, 29, 1063
- 158 - N. DUMONTIER, GOUREU, TREMILLON Bull. Soc. Chim. 1959, 132
- 159 - B.B. PARKER, J.D. MORRISON Anal. chem. 1955, 27, 1306
- 160 - J.K. JOHANNESSON Chemistry and Industry 1957, 480
- 161 - B.B. BAKER Anal. Chem. 1958, 30, 1085
- 162 - J.J. MORROW, J.L. HENRY, J. Water work Assoc. 1966, p. 245
- 163 - W.E. HARRIS Anal. Chem. (1958), 30, 1000
- 164 - SUNDARESAN, KARKHANAVALA Current Sci. (1964), 23, 258
- 165 - DAVID J., Mc EWEN, T. De VRIES Anal. Chem. 1959, 31, 1347
- 166 - R.D. SCOTT J. Amer. Water Wks Assoc. 1941, 33, 2018
- 167-J.M. SANCHIS Ind. Eng. chem. Anal. Ed. (1934) 6, 134
- 168 - C.K. LIM Analyst. (1962) 87, 197
- 169 - A.H. MEYLING, J. MEYLING Analyst. 1962, 88, 84

- 170 - F. MARTIN, A. FLORET, M.C. DILLIER Bull. Soc. Chim.(1961), 3, 460
- 171 - S. MEGREGIAN Calorimetric Determination of non metals, vol. 8
p. 240 -D.F. BOLTZ, Editeur, Interscience
- 172 - S. MEGREGIAN Anal. Chem. 1954, 26, 1161
- 173 - L.L. THATCHER Anal. Chem. 1957, 29, 1709
- 174 - P.L. SARMA Anal. chem. 1964, 36, 1684
- 175 - VENKATESWARLU, W.D. ARMSTRONG, L. SINGER Ind. journal Med. Res.
1966, 54, 5
- 176 - M.J. PRICE, O.J. WALKER Anal. chem. (1952), 24, 1593
- 177 - E. BELLACK, P.J. SCHOUBOE Anal. chem. (1958), 30, 2032
- 178 - K.M. CHAN, J.P. RILEY Anal. chim. Acta 1966, 35, 365
- 179 - L. FINE, E.A. WYNNE Microchemical Journal (1939) 515
- 180 - S.N. PODDAR, KAMALENDU, DEY Journal Ind. chem. Soc. 1964, 41, 731
- 181 - FLOYD, I. BROWNLEY, C.W. HOWLE Anal. Chem. (1960) 32, 1330
- 182 - LEONARD, WEST J. chem. Soc. (1960), 4477
- 183 - YAMAMURA, WADE, SIKES Anal. chem. (1962), 34, 1308
- 184 - K.M. CHAN, J.P. RILEY Anal. chim. Acta (1966), 35, 365
- 185 - R. GREENHALG, J.P. RILEY Anal. chim. Acta (1961), 25, 179
- 186 - G.A. RECHNITZ Chemical and Engeenering (1967) 150
- 187 - Mc DONALD, K. TOTH Anal. chim. Acta (1968) 41, 99
- 188 - M.S. FRANT, J.W. ROSS Science (1966), 154, 1553
- 189 - R.E. MESMER Anal. Chem. (1968), 40, 443
- 190 - T.B. WARNER Anal. Chem. (1969) 41, 527
- 191 - J.J. LINGANE Anal. Chem. (1967), 39, 881
- 192 - GRAN Analyst. (1952) 77, 661
- 193 - F.J. ROSSOTI, H. ROSSOTI J.Chem. Ed. (1965) 42, 375
- 194 - A. LIBERTI, M. MASCINI Anal. chem. (1969), 41, 676
- 195 - R.A. DURST Anal. Chem. (1967), 39, 1483
- 196 - R.A. DURST Anal. Chem. (1968), 40, 931
- 197 - D.J. CURRAN, K.S. FLETCHER Anal. chem. (1969), 41, 267
- 198 - R.A. DURST Anal. Chem. (1968), 40, 1343
- 199 - J.B. ORENBERG, M.D. MORRIS Anal. Chem. (1967), 39, 1176
- 200 - J.E. HARWOOD Water Research (1969), 3, 273
- 201 - T.S. LIGHT, R.F. MANNION, K.S. FLETCHER Talanta, 1969, 16, 1441

- 202 - R.H. BABCOCK, K.A. JOHNSON J.Am. Water works Ass. 1968, 60, 953
- 203 - S. LIGHT, R.F. MANNION Anal. Chem. 1969, 41, 107
- 204 - L. SINGER, W.D. ARMSTRONG Anal. Chem. 1968, 40, 613
- 205 - P.J. KE, L.W. REGIER, H.E. ROWER Anal. Chem. (1969), 41, 1081
- 206 - L. TORMA, B.E. GINTHER Jr. of the B.O.A.C. (1968) 51, 1181
- 207 - N. SHANE, D. MIELE Journ. of Pharm. sciences
- 208 - P. GRON, H.G. Mc CANN, F.BRUDEWOLD Archs oral. Biol.1968, 13, 203
- 209 - R. AASENDEN, P. BRUDEWOLD, B. RICHARDSON Archs Oral. Biol. 1968, 13, 625
- 210 - H.P. YULE Anal. Chem. 1965, 37, 129
- 211 - H.P. YULE Anal. Chem. 1966, 38, 818
- 212 - G.J. AITCHISON, W.M. BEAMER Anal. Chem. 1956, 28, 237
- 213 - LEVEQUE Int. Conf. Peaceful uses Atom. Energy 1956, 15, paper 342
- 214 - LEVEQUE, GOENVAC Bull. Soc. Chim. 1955, 1213
- 215 - VAN ZANTEN, B. DECAT, LELIAERT Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 1963 14, 105
- 216 - FELDMAN, BATTISTONE J. Nucl. Med., 1966, 7, 140
- 217 - LEONHARDT Kernenergie, 1963, 6, 45
- 218 - R. BLACKBURN Anal. Chem. (1964) 36, 669
- 219 - M. ASHAN Massachussetts Inst. of Technologie Rept. 1966 AD 63 323, p. 163
- 220 - S. NARGOLWALLA Thesis University Toronto 1965
- 221 - O.U. ANDERS Anal. Chem. (1960), 32, 1368
- 222 - J.M. BAKES, P.G. JEFFERY Analyst. (1966), 91, 216
- 223 - P.G. JEFFERY, J.M. BAKES Analyst. (1967), 92, 151
- 224 - A.P. BUSHKOV, V.I. PROKOPCHICK Atom. Energy 1966, 21, 215
- 225 - D.E. FISHER, R.L. CURRIE Proceedings of the Symposium on Radiochemical methods, Salzburg, 1964 - I.A.E.A.Vienna 1965, p. 217
- 226 - D.E. FISHER, R.L. CURRIE Meteorites (1964) 2, 137
- 227 - DUVAL Chim. Analyt.(1966), 48, 537
- 228 - I.N. PLASKIN, M.A. BELYAROV, V.L. RENTYRIGIN, L.P. STARCHIK Radiokhimiya, (1962), 4, 582
- 229 - I.N. PLASKIN, M.A. BELYAKOV, L.P. STARCHIK Atom. Energ.(1962) 13, 374
- 230 - M. PEISACH, D.O. POOLE Anal. Chem. (1966), 38, 1345

- 231 - E. RICCI, R.L. HAHN Anal. Chem. (1965), 37, 742
- 232 - T.B. PIERCE, R.F. PECK, D.R.A. CUFF Analyst. (1967), 92, 143
- 233 - E. MOELLER, N. STARFELT A.B. Atomenergy Report, July 1966,
A.E. 237
- 234 - G.H. ANDERSEN, F.M. GRABER, V.P. GUNN, H.R. LUKENS, D.M. SETTLE
Proceedings of the International Conference on Nuclear
Activation Technique in the Life Sciences, 1967, p. 99
- 235 - E.I. ONSTOOT, W.P. ELLIS Anal. Chem. (1956), 28, 393
- 236 - W.J. MAECK, G.L. BOOMAN, M.C. ELLIOTT, I.E. REIN Anal. Chem.
(1960) 32, 923
- 237 - F.L. MOORE Anal. Chem. (1963), 35, 1003
- 238 - D. CHLECK, R. MAEHL, O. CUCCHIARA Chemist Analyst (1956) 54, 83
- 239 - J.N. KUDAH, J.H. FREMLIN, J.L. HARDWICK
Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry
Vol. II, p. 317
- 240 - J.H. FREMLIN, J.L. HARDWICK, J. SUTHERS Nature (1957), 30, 1179
- 241 - J.K. FOREMAN Analyst (1969), 94, 425
- 242 - Traité de chimie analytique KOLTHOFF-ELVING
Partie II. T. 7 p. 254
- 243 - POJÉZAT S.S.O. (1970), 6, 661
- 244 - CHARLES Mc GAUGHEY E.C. STOWELL Anal. Chem. (1964), 36, 2345
- 245 - H.W. LINDE Anal. Chem. (1959), 31, 2092
- 246 - D. KLOCKOW, H. LUDWIG, M.A. GIRAUDO Anal. Chem. (1970), 42,
1682.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
I : Historique	3
II : Incidence du fluor naturel ou de la fluoration des eaux sur la fréquence des caries	9
III : Incidence des applications topiques de fluorure sur la fréquence des caries.	15
IV : Le fluor, corps toxique	19
V : Les recherches actuelles ou récentes	23
VI : Conclusions de la première partie	35
Annexe : Fluoration et hygiène dentaire	36

DEUXIEME PARTIE

VII : Dosage de l'ion fluorure	37
- Position du fluor dans la classification périodique et propriétés résultantes.	37
- Méthodes de séparation du fluorure	38

- Séparation sur résines échangeuses d'ions	38
- Distillation	39
- Microdiffusion simple	43
- Microdiffusion en présence d'exame- thylidisiloxane (H.M.D.S.)	48
- Méthodes de dosage du fluorure	51
- Volumétrie du fluorure de Thorium	52
- Méthodes spectrophotométriques	56
- Electrode sélective à membrane de LaF_3	60
- Méthodes radiochimiques	69
- Méthodes diverses	74
- Diffraction des rayons X	74
- Fluorescence X	74
- Méthodes cinétiques	75
 CONCLUSIONS GENERALES	 78
 BIBLIOGRAPHIE	 79
 TABLE DES MATIERES	 88

